

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
16 mai 2002 (16.05.2002)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 02/38115 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ : A61K 7/13

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR01/03427

(22) Date de dépôt international :
6 novembre 2001 (06.11.2001)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
00/14322 8 novembre 2000 (08.11.2000) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :
L'OREAL [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : COT-
TARD, François [FR/FR]; 147, rue Louis Rouquier,
F-92300 Levallois-Perret (FR). DE LA METTRIE,
Roland [FR/FR]; 6, boulevard d'Angleterre, F-78110 Le
Vésinet (FR).

(74) Mandataire : MISZPUTEN, Laurent; L'Oréal/D.P.I., 6,
rue Bertrand Sincholle, F-92585 Clichy Cedex (FR).

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI,
SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU,
ZA, ZW.

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen
(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU,
MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des
revendications, sera republiée si des modifications sont
reçues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.

(54) Title: DIRECT DYEING COMPOSITION FOR KERATINOUS FIBRES COMPRISING A CATIONIC ASSOCIATIVE
POLYURETHANE

(54) Titre : COMPOSITION DE TEINTURE DIRECTE POUR FIBRES KERATINIQUES COMPRENANT UN POLYURE-
THANE ASSOCIATIF CATIONIQUE

(57) Abstract: The invention concerns a direct dyeing composition for keratinous fibres, in particular for human keratinous fibres
and more particularly hair, comprising, in a medium suitable for dyeing, at least a direct colouring agent, and furthermore at least a
cationic associative polyurethane. The invention also concerns dyeing methods and devices using said composition.

(57) Abrégé : L'invention concerne une composition de teinture directe pour fibres kératiniques, en particulier pour fibres kérati-
niques humaines et plus particulièrement les cheveux, comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un colorant
direct, et en outre au moins un polyuréthane associatif cationique. L'invention concerne également les procédés et dispositifs de
teinture mettant en oeuvre ladite composition.

**COMPOSITION DE TEINTURE DIRECTE POUR FIBRES KERATINIQUES
COMPRENANT UN POLYURETHANE ASSOCIATIF CATIONIQUE.**

5 La présente invention concerne une composition de teinture directe des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines et plus particulièrement les cheveux, comprenant au moins un colorant direct et au moins un polyuréthane associatif cationique.

10 Il est connu de teindre les fibres kératiniques et en particulier les cheveux humains, avec des compositions de teinture contenant des colorants directs, en particulier des colorants benzéniques nitrés, des colorants azoïques acides, des colorants azoïques cationiques, des colorants anthraquinoniques, des colorants naturels.

15 Ces colorations peuvent être réalisées par application directe sur les fibres kératiniques de la composition contenant le ou les colorants directs ou par application d'un mélange réalisé extemporanément d'une composition contenant le ou les colorants directs avec une composition contenant un agent décolorant oxydant qui est de préférence l'eau oxygénée. On parle alors de coloration directe éclaircissante.

20 Pour localiser le produit de coloration à l'application sur les cheveux afin qu'il ne coule pas sur le visage ou en dehors des zones que l'on se propose de teindre, on a jusqu'ici eu recours à l'emploi d'épaississants traditionnels tels que l'acide polyacrylique réticulé, les hydroxyéthylcelluloses, les cires ou encore à des mélanges d'agents tensio-actifs non-ioniques de HLB (Hydrophilic Lipophilic Balance), qui, convenablement choisis, engendrent l'effet gélifiant quand on les dilue au moyen d'eau et/ou d'agents tensio-actifs.

30 Cependant, la demanderesse a constaté que les systèmes épaississants mentionnés ci-dessus ne permettaient pas d'obtenir des nuances puissantes et chromatiques de faibles sélectivités et de bonnes ténacités tout en assurant un bon état cosmétique à la chevelure traitée. Par ailleurs, elle a également constaté que les compositions tinctoriales prêtes à l'emploi contenant le ou les colorants directs, et en outre les systèmes épaississants de l'art antérieur ne permettaient pas une application suffisamment précise sans coulures ni chutes de viscosité dans le temps.

35

Or, après d'importantes recherches menées sur la question, la Demanderesse vient maintenant de découvrir qu'il est possible d'obtenir des compositions de teinture directe

qui ne coulent pas et restent donc bien localisées au point d'application, et qui permettent aussi d'obtenir des nuances puissantes et chromatiques (lumineuses) avec de faibles sélectivités et de bonnes ténacités vis à vis des agents chimiques (shampooing, permanentes ...) ou naturels (lumière, transpiration ...) tout en apportant aux cheveux de
5 bonnes propriétés cosmétiques si on introduit (i) soit dans la composition contenant au moins un colorant direct [ou composition A1], soit (ii) dans la composition oxydante [ou composition B1] utilisée pour la coloration directe éclaircissante, ou (iii) dans les deux compositions à la fois, une quantité efficace d'un polyuréthane associatif cationique.

10 Ces découvertes sont à la base de la présente invention.

La présente invention a ainsi pour objet une composition de teinture directe pour fibres kératiniques, en particulier pour fibres kératiniques humaines et plus particulièrement les cheveux, comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un colorant
15 direct, qui est caractérisée par le fait qu'elle comprend en outre au moins un polyuréthane associatif cationique.

Un autre objet de l'invention porte sur une composition prête à l'emploi pour la teinture des fibres kératiniques qui comprend au moins un colorant direct et au moins un
20 polyuréthane associatif cationique et un agent oxydant.

Par "composition prête à l'emploi", on entend, au sens de l'invention, la composition destinée à être appliquée telle quelle sur les fibres kératiniques, c'est à dire qu'elle peut être stockée telle quelle avant utilisation ou résulter du mélange extemporané de deux ou
25 plusieurs compositions.

L'invention vise également un procédé de teinture directe des fibres kératiniques, en particulier pour fibres kératiniques humaines et plus particulièrement les cheveux, consistant à appliquer sur les fibres une composition comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un colorant direct et au moins un polyuréthane
30 associatif cationique.

L'invention vise aussi un procédé de teinture directe éclaircissante des fibres kératiniques, en particulier pour fibres kératiniques humaines et plus particulièrement les cheveux, consistant à appliquer sur les fibres un mélange extemporané d'une composition A1 comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un
35 colorant direct, et d'une composition B1 comprenant au moins un agent oxydant, la composition A1 et/ou la composition B1 comprenant au moins un polyuréthane associatif cationique.

L'invention a également pour objet des dispositifs pour la teinture directe et la teinture directe éclaircissante des fibres kératiniques humaines et plus particulièrement les cheveux, ou " kits " à deux compartiments.

- 5 Un dispositif à deux compartiments pour la teinture directe selon l'invention comprend un premier compartiment renfermant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un colorant direct et un deuxième compartiment renfermant au moins un polyuréthane associatif cationique.

- 10 D'autres dispositifs à 2 compartiments pour la teinture directe éclaircissante selon l'invention comprennent un compartiment qui renferme une composition A1 comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un colorant direct, et un autre compartiment qui renferme une composition B1 comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, un agent oxydant, au moins un polyuréthane associatif cationique étant présent dans la composition A1 ou la composition B1, ou dans chacune des
- 15 compositions A1 et B1.

Mais d'autres caractéristiques, aspects, objets et avantages de l'invention apparaîtront encore plus clairement à la lecture de la description et des exemples qui suivent.

- 20 Les polymères associatifs sont des polymères dont les molécules sont capables, dans le milieu de formulation, de s'associer entre elles ou avec des molécules d'autres composés.

- Un cas particulier de polymères associatifs sont des polymères amphiphiles, c'est-à-dire des polymères comportant une ou plusieurs parties hydrophiles qui les rendent solubles
- 25 dans l'eau et une ou plusieurs zones hydrophobes (comprenant au moins une chaîne grasse) par lesquelles les polymères interagissent et se rassemblent entre eux ou avec d'autres molécules.

Polyuréthanes associatifs cationiques

- 30 Les polyuréthanes associatifs cationiques selon la présente invention sont plus particulièrement choisis parmi les polyuréthanes amphiphiles associatifs cationiques, hydrosolubles ou hydrodispersibles.

- Le terme "hydrosoluble" ou "soluble dans l'eau" concernant les polyuréthanes associatifs de la présente invention signifie que ces polymères ont une solubilité dans
- 35 l'eau à température ambiante au moins égale à 1 % en poids, c'est-à-dire que jusqu'à cette concentration, aucun précipité ne peut être détecté à l'œil nu et la solution est parfaitement limpide et homogène.

On entend par polyuréthanes "hydrodispersibles" ou "dispersibles dans l'eau" des polymères qui, lorsqu'on les met en suspension dans l'eau, forment spontanément des globules ayant une taille moyenne, mesurée par diffusion de la lumière sur un appareil de type Coulter, comprise entre 5 nm et 600 nm, et en particulier entre 5 nm et 500 nm.

5.

La famille de polyuréthanes associatifs cationiques selon l'invention a été décrite par la demanderesse dans la demande de brevet français N°-0009609; elle peut être représentée par la formule générale (Ia) suivante :



dans laquelle :

R et R', identiques ou différents, représentent un groupement hydrophobe ou un atome d'hydrogène ;

15 X et X', identiques ou différents, représentent un groupement comportant une fonction amine portant ou non un groupement hydrophobe, ou encore le groupement L" ;

L, L' et L'', identiques ou différents, représentent un groupement dérivé d'un diisocyanate ;

20 P et P', identiques ou différents, représentent un groupement comportant une fonction amine portant ou non un groupement hydrophobe ;

Y représente un groupement hydrophile ;

r est un nombre entier compris entre 1 et 100, de préférence entre 1 et 50 et en particulier entre 1 et 25,

n, m, et p valent chacun indépendamment des autres entre 0 et 1000 ;

25 la molécule contenant au moins une fonction amine protonée ou quaternisée et au moins un groupement hydrophobe.

Dans un mode de réalisation préféré des polyuréthanes de la présente invention, les seuls groupements hydrophobes sont les groupes R et R' aux extrémités de chaîne.

30

Une famille préférée de polyuréthanes associatifs cationiques est celle correspondant à la formule (Ia) décrite ci-dessus et dans laquelle :

R et R' représentent tous les deux indépendamment un groupement hydrophobe,

X, X' représentent chacun un groupe L'',

35 n et p valent entre 1 et 1000 et

L, L', L'', P, P', Y et m ont la signification indiquée ci-dessus.

Une autre famille préférée de polyuréthanes associatifs cationiques est celle correspondant à la formule (Ia) ci-dessus dans laquelle :

R et R' représentent tous les deux indépendamment un groupement hydrophobe, X, X' représentent chacun un groupe L", n et p valent 0, et L, L', L", Y et m ont la signification indiquée ci-dessus.

Le fait que n et p valent 0 signifie que ces polymères ne comportent pas de motifs dérivés d'un monomère à fonction amine, incorporé dans le polymère lors de la polycondensation. Les fonctions amine protonées de ces polyuréthanes résultent de l'hydrolyse de fonctions isocyanate, en excès, en bout de chaîne, suivie de l'alkylation des fonctions amine primaire formées par des agents d'alkylation à groupe hydrophobe, c'est-à-dire des composés de type RQ ou R'Q, dans lequel R et R' sont tels que définis plus haut et Q désigne un groupe partant tel qu'un halogénure, un sulfate etc.

Encore une autre famille préférée de polyuréthanes associatifs cationiques est celle correspondant à la formule (Ia) ci-dessus dans laquelle :

R et R' représentent tous les deux indépendamment un groupement hydrophobe, X et X' représentent tous les deux indépendamment un groupement comportant une amine quaternaire,

n et p valent zéro, et

L, L', Y et m ont la signification indiquée ci-dessus.

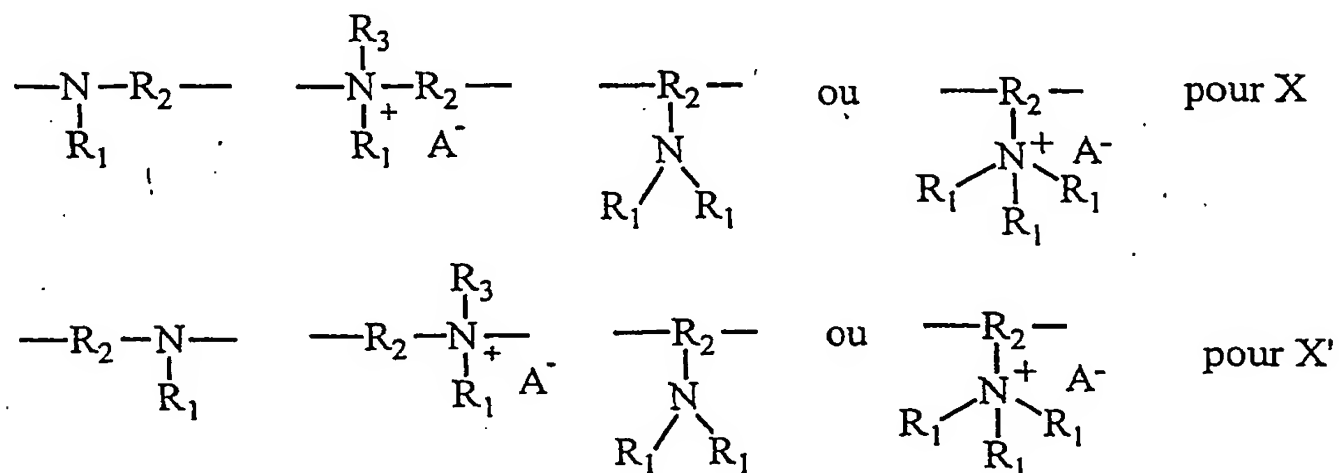
La masse moléculaire moyenne en nombre des polyuréthanes associatifs cationiques est comprise de préférence entre 400 et 500 000, en particulier entre 1000 et 400 000 et idéalement entre 1000 et 300 000.

Par groupement hydrophobe, on entend un radical ou polymère à chaîne hydrocarbonée, saturée ou non, linéaire ou ramifiée, pouvant contenir un ou plusieurs hétéroatomes tels que P, O, N, S, ou un radical à chaîne perfluorée ou siliconée. Lorsqu'il désigne un radical hydrocarboné, le groupement hydrophobe comporte au moins 10 atomes de carbone, de préférence de 10 à 30 atomes de carbone, en particulier de 12 à 30 atomes de carbone et plus préférentiellement de 18 à 30 atomes de carbone.

Préférentiellement, le groupement hydrocarboné provient d'un composé monofonctionnel.

A titre d'exemple, le groupement hydrophobe peut être issu d'un alcool gras tel que l'alcool stéarylique, l'alcool dodécylique, l'alcool décylrique. Il peut également désigner un polymère hydrocarboné tel que par exemple le polybutadiène.

Lorsque X et/ou X' désignent un groupement comportant une amine tertiaire ou quaternaire, X et/ou X' peuvent représenter l'une des formules suivantes :



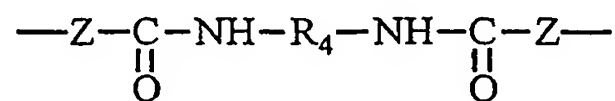
5 dans lesquelles :

R₂ représente un radical alkylène ayant de 1 à 20 atomes de carbone, linéaire ou ramifié, comportant ou non un cycle saturé ou insaturé, ou un radical arylène, un ou plusieurs des atomes de carbone pouvant être remplacé par un hétéroatome choisi parmi N, S, O, P ;

10 R₁ et R₃, identiques ou différents, désignent un radical alkyle ou alcényle en C₁-C₃₀, linéaire ou ramifié, un radical aryle, l'un au moins des atomes de carbone pouvant être remplacé par un hétéroatome choisi parmi N, S, O, P ;

A⁻ est un contre-ion physiologiquement acceptable.

15 Les groupements L, L' et L'' représentent un groupe de formule :

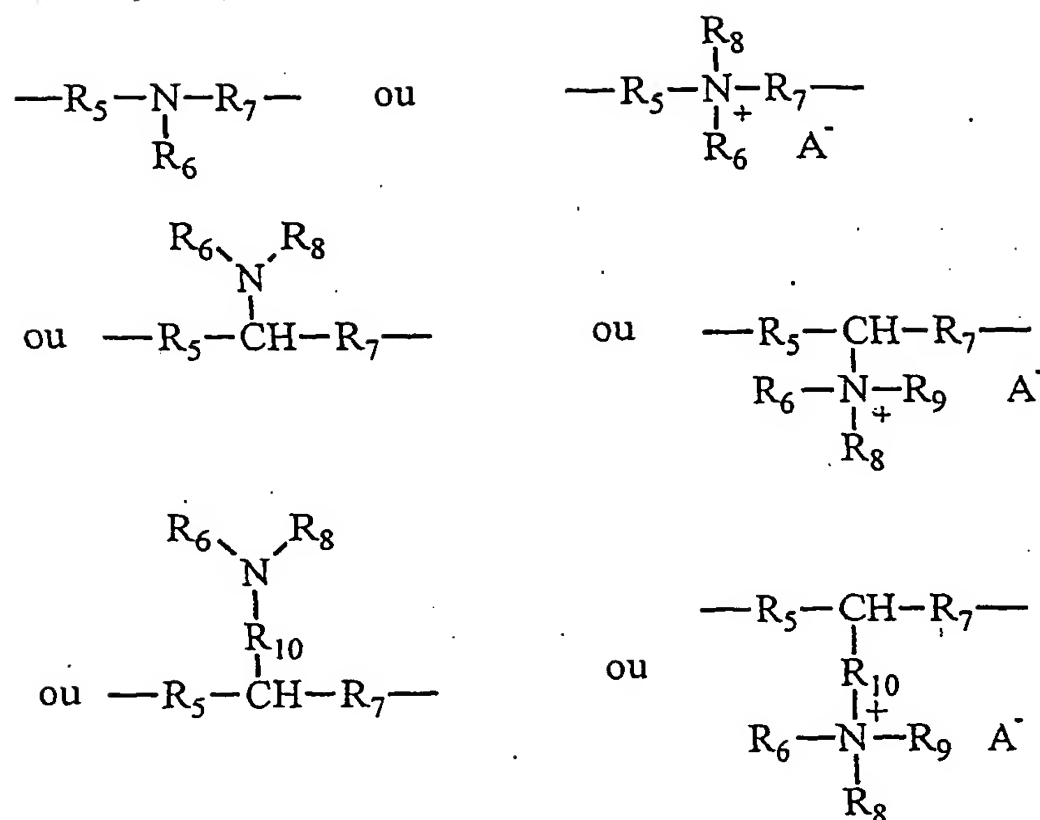


dans laquelle :

Z représente -O-, -S- ou -NH- ; et

20 R₄ représente un radical alkylène ayant de 1 à 20 atomes de carbone, linéaire ou ramifié, comportant ou non un cycle saturé ou insaturé, un radical arylène, un ou plusieurs des atomes de carbone pouvant être remplacé par un hétéroatome choisi parmi N, S, O et P.

25 Les groupements P et P', comprenant une fonction amine peuvent représenter au moins l'une des formules suivantes :



dans lesquelles :

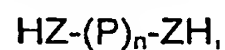
- R₅ et R₇ ont les mêmes significations que R₂ défini précédemment;
- 5 R₆, R₈ et R₉ ont les mêmes significations que R₁ et R₃ définis précédemment ;
- R₁₀ représente un groupe alkylène, linéaire ou ramifié, éventuellement insaturé et pouvant contenir un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi N, O, S et P, et A⁻ est un contre-ion physiologiquement acceptable.
- 10 En ce qui concerne la signification de Y, on entend par groupement hydrophile, un groupement hydrosoluble polymérique ou non.
- A titre d'exemple, on peut citer, lorsqu'il ne s'agit pas de polymères, l'éthylèneglycol, le diéthylèneglycol et le propylèneglycol.
- Lorsqu'il s'agit, conformément à un mode de réalisation préféré de l'invention, d'un polymère hydrophile, on peut citer à titre d'exemple les polyéthers, les polyester
- 15 sulfonés, les polyamides sulfonés, ou un mélange de ces polymères. A titre préférentiel, le composé hydrophile est un polyéther et notamment un poly(oxyde d'éthylène) ou poly(oxyde de propylène).
- 20 Les polyuréthanes associatifs cationiques de formule (Ia) selon l'invention sont formés à partir de diisocyanates et de différents composés possédant des fonctions à hydrogène labile. Les fonctions à hydrogène labile peuvent être des fonctions alcool, amine primaire ou secondaire ou thiol donnant, après réaction avec les fonctions diisocyanate, respectivement des polyuréthanes, des polyurées et des
- 25 polythiourées. Le terme "polyuréthanes" de la présente invention englobe ces trois

types de polymères à savoir les polyuréthanes proprement dits, les polyurées et les polythiourées ainsi que des copolymères de ceux-ci.

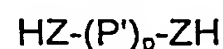
5 Un premier type de composés entrant dans la préparation du polyuréthane de formule (Ia) est un composé comportant au moins un motif à fonction amine. Ce composé peut être multifonctionnel, mais préférentiellement le composé est difonctionnel, c'est-à-dire que selon un mode de réalisation préférentiel, ce composé comporte deux atomes d'hydrogène labile portés par exemple par une fonction hydroxyle, amine primaire, amine secondaire ou thiol. On peut également utiliser un
10 mélange de composés multifonctionnels et difonctionnels dans lequel le pourcentage de composés multifonctionnels est faible.

Comme indiqué précédemment, ce composé peut comporter plus d'un motif à fonction amine. Il s'agit alors d'un polymère portant une répétition du motif à fonction amine.

15 Ce type de composés peut être représenté par l'une des formules suivantes :



ou



20 dans lesquelles Z, P, P', n et p sont tels que définis plus haut.

A titre d'exemple de composé à fonction amine, on peut citer la N-méthyl-diéthanolamine, la N-tert-butyl-diéthanolamine, la N-sulfoéthyl-diéthanolamine.

25 Le deuxième composé entrant dans la préparation du polyuréthane de formule (Ia) est un diisocyanate correspondant à la formule :



dans laquelle R_4 est défini plus haut.

30 A titre d'exemple, on peut citer le méthylènediphényl-diisocyanate, le méthylènenecyclohexanediisocyanate, l'isophorone-diisocyanate, le toluènediisocyanate, le naphthalènediisocyanate, le butanediisocyanate, l'hexanediisocyanate.

35 Un troisième composé entrant dans la préparation du polyuréthane de formule (Ia) est un composé hydrophobe destiné à former les groupes hydrophobes terminaux du polymère de formule (Ia).

Ce composé est constitué d'un groupe hydrophobe et d'une fonction à hydrogène labile, par exemple une fonction hydroxyle, amine primaire ou secondaire, ou thiol.

A titre d'exemple, ce composé peut être un alcool gras, tel que notamment l'alcool stéarylique, l'alcool dodécylique, l'alcool décylrique. Lorsque ce composé comporte une chaîne polymérique, il peut s'agir par exemple du polybutadiène hydrogéné - hydroxyle.

Le groupe hydrophobe du polyuréthane de formule (Ia) peut également résulter de la réaction de quaternisation de l'amine tertiaire du composé comportant au moins un motif amine tertiaire. Ainsi, le groupement hydrophobe est introduit par l'agent quaternisant. Cet agent quaternisant est un composé de type RQ ou R'Q, dans lequel R et R' sont tels que définis plus haut et Q désigne un groupe partant tel qu'un halogénure, un sulfate etc.

Le polyuréthane associatif cationique peut en outre comprendre une séquence hydrophile. Cette séquence est apportée par un quatrième type de composé entrant dans la préparation du polymère. Ce composé peut être multifonctionnel. Il est de préférence difonctionnel. On peut également avoir un mélange où le pourcentage en composé multifonctionnel est faible.

Les fonctions à hydrogène labile sont des fonctions alcool, amine primaire ou secondaire, ou thiol. Ce composé peut être un polymère terminé aux extrémités des chaînes par l'une de ces fonctions à hydrogène labile.

A titre d'exemple, on peut citer, lorsqu'il ne s'agit pas de polymères, l'éthylèneglycol, le diéthylèneglycol et le propylèneglycol.

Lorsqu'il s'agit d'un polymère hydrophile, on peut citer à titre d'exemple les polyéthers, les polyesters sulfonés, les polyamides sulfonés, ou un mélange de ces polymères. A titre préférentiel, le composé hydrophile est un polyéther et notamment un poly(oxyde d'éthylène) ou poly(oxyde de propylène).

Le groupe hydrophile noté Y dans la formule (Ia) est facultatif. En effet, les motifs à fonction amine quaternaire ou protonée peuvent suffire à apporter la solubilité ou l'hydrodispersibilité nécessaire pour ce type de polymère dans une solution aqueuse.

Bien que la présence d'un groupe Y hydrophile soit facultative, on préfère cependant des polyuréthanes associatifs cationiques comportant un tel groupe.

Lesdits polyuréthanes associatifs cationiques sont hydrosolubles ou hydrodispersibles.

Les polyuréthanes associatifs cationiques sont utilisés de préférence en une quantité pouvant varier d'environ 0,01 à 10% en poids du poids total de la composition de teinture prête à l'emploi. Plus préférentiellement, cette quantité varie d'environ 0,1 à 5% en poids.

5

Les colorants directs utilisables selon l'invention sont choisis de préférence parmi les colorants directs nitrés benzéniques neutres, acides ou cationiques, les colorants directs azoïques neutres acides ou cationiques, les colorants directs quinoniques et en particulier anthraquinoniques neutres, acides ou cationiques, les colorants directs aziniques, les colorants directs triarylméthaniques, les colorants directs indoaminiques et les colorants directs naturels.

10

Parmi les colorants directs benzéniques utilisables selon l'invention, on peut citer de manière non limitative les composés suivants:

15

-1,4-diamino-2-nitrobenzène

-1-amino-2 nitro-4- β - hydroxyéthylaminobenzène

-1-amino-2 nitro-4-bis(β -hydroxyéthyl)-aminobenzène

-1,4-Bis(β -hydroxyéthylamino)-2-nitrobenzène

-1- β -hydroxyéthylamino-2-nitro-4-bis-(β -hydroxyéthylamino)-benzène

20

-1- β -hydroxyéthylamino-2-nitro-4-aminobenzène

-1- β -hydroxyéthylamino-2-nitro-4-(éthyl)(β -hydroxyéthyl)-aminobenzène

-1-amino-3-méthyl-4- β -hydroxyéthylamino-6-nitrobenzène

-1-amino-2-nitro-4- β -hydroxyéthylamino-5-chlorobenzène

-1,2-Diamino-4-nitrobenzène

25

-1-amino-2- β -hydroxyéthylamino-5-nitrobenzène

-1,2-Bis-(β -hydroxyéthylamino)-4-nitrobenzène

-1-amino-2-tris-(hydroxyméthyl)-méthylamino-5-nitrobenzène

-1-Hydroxy-2-amino-5-nitrobenzène

-1-Hydroxy-2-amino-4-nitrobenzène

30

-1-Hydroxy-3-nitro-4-aminobenzène

-1-Hydroxy-2-amino-4,6-dinitrobenzène

-1- β -hydroxyéthoxy-2- β -hydroxyéthylamino-5-nitrobenzène

-1-Méthoxy-2- β -hydroxyéthylamino-5-nitrobenzène

-1- β -hydroxyéthoxy-3-méthylamino-4-nitrobenzène

35

-1- β , γ -dihydroxypropyloxy-3-méthylamino-4-nitrobenzène

-1- β -hydroxyéthylamino-4- β , γ -dihydroxypropyloxy-2-nitrobenzène

- 1- β , γ -dihydroxypropylamino-4-trifluorométhyl-2-nitrobenzène
- 1- β -hydroxyéthylamino-4-trifluorométhyl-2-nitrobenzène
- 1- β -hydroxyéthylamino-3-méthyl-2-nitrobenzène
- 1- β -aminoéthylamino-5-méthoxy-2-nitrobenzène
- 5 -1-Hydroxy-2-chloro-6-éthylamino-4-nitrobenzène
- 1-Hydroxy-2-chloro-6-amino-4-nitrobenzène
- 1-Hydroxy-6-bis-(β -hydroxyéthyl)-amino-3-nitrobenzène
- 1- β -hydroxyéthylamino-2-nitrobenzène
- 1-Hydroxy-4- β -hydroxyéthylamino-3-nitrobenzène.

10

Parmi les colorants directs azoïques utilisables selon l'invention on peut citer les colorants azoïques cationiques décrits dans les demandes de brevets WO 95/15144, WO-95/01772 et EP-714954 dont le contenu fait partie intégrante de l'invention.

On peut également citer parmi les colorants directs azoïques les colorants suivants,

15 décrits dans le COLOUR INDEX INTERNATIONAL 3^e édition :

- Disperse Red 17
- Acid Yellow 9
- Acid Black 1
- Basic Red 22
- 20 -Basic Red 76
- Basic Yellow 57
- Basic Brown 16
- Acid Yellow 36
- Acid Orange 7
- 25 -Acid Red 33
- Acid Red 35
- Basic Brown 17
- Acid Yellow 23
- Acid Orange 24
- 30 -Disperse Black 9.

On peut aussi citer le 1-(4'-aminodiphénylazo)-2-méthyl-4bis-(β -hydroxyéthyl) aminobenzène et l'acide 4-hydroxy-3-(2-méthoxyphénylazo)-1-naphtalène sulfonique.

Parmi les colorants directs quinoniques on peut citer les colorants suivants :

- 35 -Disperse Red 15
- Solvent Violet 13

- Acid Violet 43
- Disperse Violet 1
- Disperse Violet 4
- Disperse Blue 1
- 5 -Disperse Violet 8
- Disperse Blue 3
- Disperse Red 11
- Acid Blue 62
- Disperse Blue 7
- 10 -Basic Blue 22
- Disperse Violet 15
- Basic Blue 99
- ainsi que les composés suivants :
- 1-N-méthylmorpholiniumpropylamino-4-hydroxyanthraquinone
- 15 -1-Aminopropylamino-4-méthylaminoanthraquinone
- 1-Aminopropylaminoanthraquinone
- 5- β -hydroxyéthyl-1,4-diaminoanthraquinone
- 2-Aminoéthylaminoanthraquinone
- 1,4-Bis-(β , γ -dihydroxypropylamino)-anthraquinone.
- 20
- Parmi les colorants aziniques on peut citer les composés suivants :
- Basic Blue 17
- Basic Red 2.
- 25
- Parmi les colorants triarylméthaniques utilisables selon l'invention, on peut citer les composés suivants :
- Basic Green 1
- Acid blue 9
- Basic Violet 3
- 30 -Basic Violet 14
- Basic Blue 7
- Acid Violet 49
- Basic Blue 26
- Acid Blue 7
- 35

Parmi les colorants indoaminiques utilisables selon l'invention, on peut citer les composés suivants :

- 2- β -hydroxyéthylamino-5-[bis-(β -4'-hydroxyéthyl)amino]anilino-1,4-benzoquinone
- 2- β -hydroxyéthylamino-5-(2'-méthoxy-4'-amino)anilino-1,4-benzoquinone
- 5 -3-N(2'-Chloro-4'-hydroxy)phényl-acétylamino-6-méthoxy-1,4-benzoquinone imine
- 3-N(3'-Chloro-4'-méthylamino)phényl-uréido-6-méthyl-1,4-benzoquinone imine
- 3-[4'-N-(Ethyl,carbamylméthyl)-amino]-phényl-uréido-6-méthyl-1,4-benzoquinone imine

Parmi les colorants directs naturels utilisables selon l'invention, on peut citer la lawsone,
10 la juglone, l'alizarine, la purpurine, l'acide carminique, l'acide kermésique, la purpurogalline, le protocatéchaldéhyde, l'indigo, l'isatine, la curcumine, la spinulosine, l'apigénidine. On peut également utiliser les extraits ou décoctions contenant ces colorants naturels et notamment les cataplasmes ou extraits à base de henné.

- 15 Le ou les colorants directs représentent de préférence de 0,001 à 20% en poids environ du poids total de la composition prête à l'emploi et encore plus préférentiellement de 0,005 à 10% en poids environ.

Plus particulièrement, les compositions selon l'invention peuvent comprendre en outre au
20 moins un polymère substantif amphotère ou cationique différent des polyuréthanes associatifs cationiques de l'invention.

Polymères cationiques

- 25 Au sens de la présente invention, l'expression "polymère cationique" désigne tout polymère contenant des groupements cationiques et/ou des groupements ionisables en groupements cationiques.

Les polymères cationiques utilisables conformément à la présente invention peuvent être
30 choisis parmi tous ceux déjà connus en soi comme améliorant les propriétés cosmétiques des cheveux, à savoir notamment ceux décrits dans la demande de brevet EP-A-337 354 et dans les brevets français FR-2 270 846, 2 383 660, 2 598 611, 2 470 596 et 2 519 863.

- 35 Les polymères cationiques préférés sont choisis parmi ceux qui contiennent des motifs comportant des groupements amine primaire, secondaire, tertiaire et/ou quaternaire

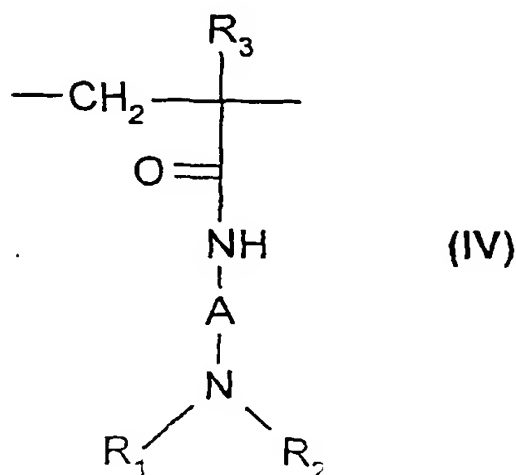
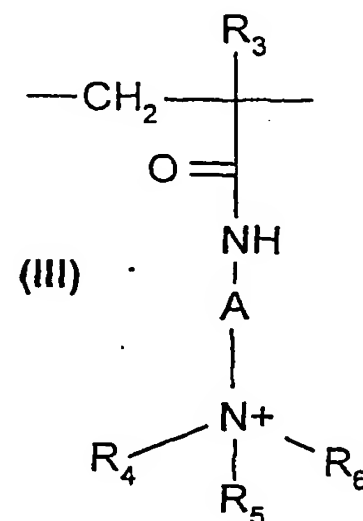
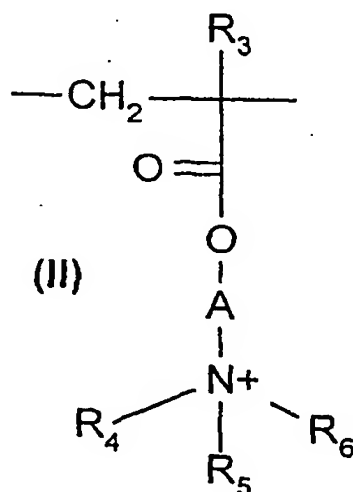
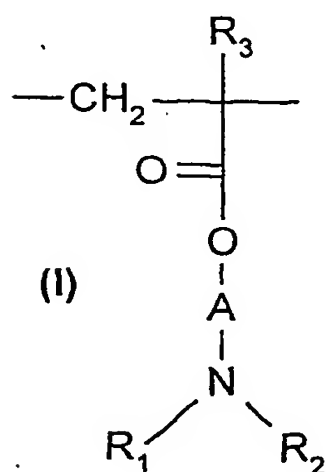
pouvant, soit faire partie de la chaîne principale polymère, soit être portés par un substituant latéral directement relié à celle-ci.

Les polymères cationiques utilisés ont généralement une masse moléculaire moyenne en nombre comprise entre 500 et $5 \cdot 10^6$ environ, et de préférence comprise entre 10^3 et $3 \cdot 10^6$ environ.

Parmi les polymères cationiques, on peut citer plus particulièrement les polymères du type polyamine, polyaminoamide et polyammonium quaternaire.

Ce sont des produits connus. Ils sont notamment décrits dans les brevets français n° 2 505 348 ou 2 542 997. Parmi lesdits polymères, on peut citer :

(1) Les homopolymères ou copolymères dérivés d'esters ou d'amides acryliques ou méthacryliques et comportant au moins un des motifs de formules (I), (II), (III) ou (IV) suivantes:



dans lesquelles:

R_3 , identiques ou différents, désignent un atome d'hydrogène ou un radical CH_3 ;

A, identiques ou différents, représentent un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence 2 ou 3 atomes de carbone ou un groupe hydroxyalkyle de 1 à 4 atomes de carbone ;

5 R₄, R₅, R₆, identiques ou différents, représentent un groupe alkyle ayant de 1 à 18 atomes de carbone ou un radical benzyle et de préférence un groupe alkyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone ;

R₁ et R₂, identiques ou différents, représentent hydrogène ou un groupe alkyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone et de préférence méthyle ou éthyle ;

10 X désigne un anion dérivé d'un acide minéral ou organique tel qu'un anion méthosulfate ou un halogénure tel que chlorure ou bromure.

Les polymères de la famille (1) peuvent contenir en outre un ou plusieurs motifs dérivant de comonomères pouvant être choisis dans la famille des acrylamides, méthacrylamides, diacétones acrylamides, acrylamides et méthacrylamides substitués sur l'azote par des
15 alkyles inférieurs (C₁-C₄), des acides acryliques ou méthacryliques ou leurs esters, des vinyllactames tels que la vinylpyrrolidone ou le vinylcaprolactame, des esters vinyliques.

Ainsi, parmi ces polymères de la famille (1), on peut citer :

- les copolymères d'acrylamide et de diméthylaminoéthyl méthacrylate quaternisé au sulfate de diméthyle ou avec un halogénure de diméthyle, tel que celui vendu sous la
20 dénomination HERCOFLOC par la société HERCULES,

- les copolymères d'acrylamide et de chlorure de méthacryloyloxyéthyltriméthylammonium décrits par exemple dans la demande de brevet EP-A-080976 et vendus sous la dénomination BINA QUAT P 100 par la société CIBA GEIGY,

- le copolymère d'acrylamide et de méthosulfate de méthacryloyloxyéthyltriméthylammonium vendu sous la dénomination RETEN par la société HERCULES,
25

- les copolymères vinylpyrrolidone / acrylate ou méthacrylate de dialkylaminoalkyle quaternisés ou non, tels que les produits vendus sous la dénomination "GAFQUAT" par la société ISP comme par exemple "GAFQUAT 734" ou "GAFQUAT 755" ou bien les produits dénommés "COPOLYMER 845, 958 et 937". Ces polymères sont décrits en
30 détail dans les brevets français 2.077.143 et 2.393.573,

- les terpolymères méthacrylate de diméthyl amino éthyle/ vinylcaprolactame/ vinylpyrrolidone tel que le produit vendu sous la dénomination GAFFIX VC 713 par la société ISP,

- les copolymère vinylpyrrolidone / méthacrylamidopropyl diméthylamine commercialisés
35 notamment sous la dénomination STYLEZE CC 10 par ISP,

- et les copolymères vinylpyrrolidone / méthacrylamide de diméthylaminopropyle quaternisés tel que le produit vendu sous la dénomination "GAFQUAT HS 100" par la société ISP .

5 (2) Les dérivés d'éthers de cellulose comportant des groupements ammonium quaternaire décrits dans le brevet français 1 492 597, et en particulier les polymères commercialisés sous les dénominations "JR" (JR 400, JR 125, JR 30M) ou "LR" (LR 400, LR 30M) par la Société Union Carbide Corporation. Ces polymères sont également définis dans le dictionnaire CTFA comme des ammonium quaternaires
10 d'hydroxyéthylcellulose ayant réagi avec un époxyde substitué par un groupement triméthylammonium .

(3) Les dérivés de cellulose cationiques tels que les copolymères de cellulose ou les dérivés de cellulose greffés avec un monomère hydrosoluble d'ammonium quaternaire, et
15 décrits notamment dans le brevet US 4 131 576, tels que les hydroxyalkyl celluloses, comme les hydroxyméthyl-, hydroxyéthyl- ou hydroxypropyl celluloses greffées notamment avec un sel de méthacryloyléthyl triméthylammonium, de méthacrylmidopropyl triméthylammonium, de diméthyl-diallylammonium.
Les produits commercialisés répondant à cette définition sont plus particulièrement les
20 produits vendus sous la dénomination "Celquat L 200" et "Celquat H 100" par la Société National Starch.

(4) Les polysaccharides cationiques décrits plus particulièrement dans les brevets US 3 589 578 et 4 031 307 tel que les gommes de guar contenant des groupements
25 cationiques trialkylammonium. On utilise par exemple des gommes de guar modifiées par un sel (par ex. chlorure) de 2,3-époxypropyl triméthylammonium.
De tels produits sont commercialisés notamment sous les dénominations commerciales de JAGUAR C13 S, JAGUAR C 15, JAGUAR C 17 ou JAGUAR C162 par la société MEYHALL.

30

(5) Les polymères constitués de motifs pipérazinyle et de radicaux divalents alkylène ou hydroxyalkylène à chaînes droites ou ramifiées, éventuellement interrompues par des atomes d'oxygène, de soufre, d'azote ou par des cycles aromatiques ou hétérocycliques, ainsi que les produits d'oxydation et/ou de quaternisation de ces polymères. De tels
35 polymères sont notamment décrits dans les brevets français 2.162.025 et 2.280.361.

(6) Les polyaminoamides solubles dans l'eau préparés en particulier par polycondensation d'un composé acide avec une polyamine ; ces polyaminoamides peuvent être réticulés par une épihalohydrine, un diépoxyde, un dianhydride, un dianhydride non saturé, un dérivé bis-insaturé, une bis-halohydrine, un bis-azétidinium, une bis-haloacyldiamine, un bis-halogénure d'alkyle ou encore par un oligomère résultant de la réaction d'un composé bifonctionnel réactif vis-à-vis d'une bis-halohydrine, d'un bis-azétidinium, d'une bis-haloacyldiamine, d'un bis-halogénure d'alkyle, d'une épilhalohydrine, d'un diépoxyde ou d'un dérivé bis-insaturé ; l'agent réticulant étant utilisé dans des proportions allant de 0,025 à 0,35 mole par groupement amine du polyaminoamide ; ces polyaminoamides peuvent être alcoylés ou s'ils comportent une ou plusieurs fonctions amines tertiaires, quaternisées. De tels polymères sont notamment décrits dans les brevets français 2.252.840 et 2.368.508 .

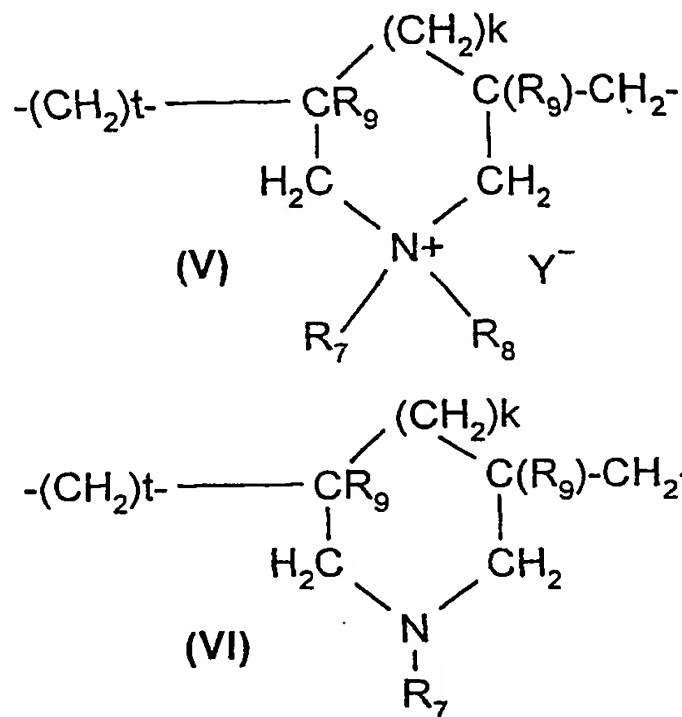
(7) Les dérivés de polyaminoamides résultant de la condensation de polyalcoylènes polyamines avec des acides polycarboxyliques suivie d'une alcoylation par des agents bifonctionnels. On peut citer par exemple les polymères acide adipique-diacoylaminoalcoylalcoyldialcoylène triamine dans lesquels le radical alcoyle comporte de 1 à 4 atomes de carbone et désigne de préférence méthyle, éthyle, propyle. De tels polymères sont notamment décrits dans le brevet français 1.583.363.

Parmi ces dérivés, on peut citer plus particulièrement les polymères acide adipique/diméthylaminohydroxypropyl/diéthylène triamine vendus sous la dénomination "Cartaretine F, F4 ou F8" par la société Sandoz.

(8) Les polymères obtenus par réaction d'une polyalkylène polyamine comportant deux groupements amine primaire et au moins un groupement amine secondaire avec un acide dicarboxylique choisi parmi l'acide diglycolique et les acides dicarboxyliques aliphatiques saturés ayant de 3 à 8 atomes de carbone. Le rapport molaire entre le polyalkylène polyamine et l'acide dicarboxylique étant compris entre 0,8 : 1 et 1,4 : 1 ; le polyaminoamide en résultant étant amené à réagir avec l'épichlorhydrine dans un rapport molaire d'épichlorhydrine par rapport au groupement amine secondaire du polyaminoamide compris entre 0,5 : 1 et 1,8 : 1. De tels polymères sont notamment décrits dans les brevets américains 3.227.615 et 2.961.347.

Des polymères de ce type sont en particulier commercialisés sous la dénomination "Hercosett 57" par la société Hercules Inc. ou bien sous la dénomination de "PD 170" ou "Delsette 101" par la société Hercules dans le cas du copolymère d'acide adipique/époxypropyl/diéthylène-triamine.

(9) Les cyclopolymères d'alkyl diallyl amine ou de dialkyl diallyl ammonium tels que les homopolymères ou copolymères comportant comme constituant principal de la chaîne des motifs répondant aux formules (V) ou (VI) :

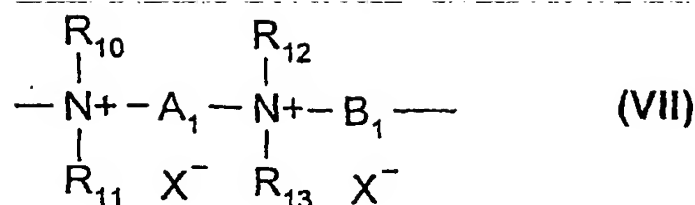


5

formules dans lesquelles k et t sont égaux à 0 ou 1, la somme k + t étant égale à 1 ; R₉ désigne un atome d'hydrogène ou un radical méthyle ; R₇ et R₈, indépendamment l'un de l'autre, désignent un groupement alkyle ayant de 1 à 22 atomes de carbone, un
 10 groupement hydroxyalkyle dans lequel le groupement alkyle a de préférence 1 à 5 atomes de carbone, un groupement amidoalkyle inférieur (C₁-C₄), ou R₇ et R₈ peuvent désigner conjointement avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, des groupement hétérocycliques, tels que pipéridinyle ou morpholinyle ; R₇ et R₈ indépendamment l'un de l'autre désignent de préférence un groupement alkyle ayant de 1 à 4 atomes de
 15 carbone ; Y⁻ est un anion tel que bromure, chlorure, acétate, borate, citrate, tartrate, bisulfate, bisulfite, sulfate, phosphate. Ces polymères sont notamment décrits dans le brevet français 2.080.759 et dans son certificat d'addition 2.190.406.

Parmi les polymères définis ci-dessus, on peut citer plus particulièrement l'homopolymère de chlorure de diméthyldiallylammonium vendu sous la dénomination "Merquat 100" par
 20 la société Calgon (et ses homologues de faible masse moléculaire moyenne en poids) et les copolymères de chlorure de diallyldiméthylammonium et d'acrylamide commercialisés sous la dénomination "MERQUAT 550".

(10) Le polymère de diammonium quaternaire contenant des motifs récurrents
 25 répondant à la formule :



formule (VII) dans laquelle :

- 5 R_{10} , R_{11} , R_{12} et R_{13} , identiques ou différents, représentent des radicaux aliphatiques, alicycliques, ou arylaliphatiques contenant de 1 à 20 atomes de carbone ou des radicaux hydroxyalkylaliphatiques inférieurs, ou bien R_{10} , R_{11} , R_{12} et R_{13} , ensemble ou séparément, constituent avec les atomes d'azote auxquels ils sont rattachés des hétérocycles contenant éventuellement un second hétéroatome autre que l'azote ou bien R_{10} , R_{11} , R_{12} et R_{13} représentent un radical alkyle en C₁-C₆ linéaire ou ramifié substitué par un groupement nitrile, ester, acyle, amide ou -CO-O- R_{14} -D ou -CO-NH-
 10 R_{14} -D où R_{14} est un alkylène et D un groupement ammonium quaternaire ;
 A_1 et B_1 représentent des groupements polyméthyléniques contenant de 2 à 20 atomes de carbone pouvant être linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés, et pouvant contenir, liés à ou intercalés dans la chaîne principale, un ou plusieurs cycles aromatiques, ou un ou plusieurs atomes d'oxygène, de soufre ou des groupements sulfoxyde, sulfone,
 15 disulfure, amino, alkylamino, hydroxyle, ammonium quaternaire, uréido, amide ou ester, et
 X^- désigne un anion dérivé d'un acide minéral ou organique;
 A_1 , R_{10} et R_{12} peuvent former avec les deux atomes d'azote auxquels ils sont rattachés un cycle pipérazinique ; en outre si A_1 désigne un radical alkylène ou hydroxyalkylène linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, B_1 peut également désigner un groupement -
 20 $(CH_2)_n$ -CO-D-OC- $(CH_2)_n$ - dans lequel D désigne :

a) un reste de glycol de formule : -O-Z-O-, où Z désigne un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié ou un groupement répondant à l'une des formules suivantes :

- 25 $-(CH_2-CH_2-O)_x-CH_2-CH_2-$
 $-[CH_2-CH(CH_3)-O]_y-CH_2-CH(CH_3)-$

où x et y désignent un nombre entier de 1 à 4, représentant un degré de polymérisation défini et unique ou un nombre quelconque de 1 à 4 représentant un degré de polymérisation moyen ;

- b) un reste de diamine bis-secondaire tel qu'un dérivé de pipérazine ;
 30 c) un reste de diamine bis-primaire de formule : -NH-Y-NH-, où Y désigne un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié, ou bien le radical bivalent
 $-CH_2-CH_2-S-S-CH_2-CH_2-$;

d) un groupement uréylène de formule : -NH-CO-NH- .

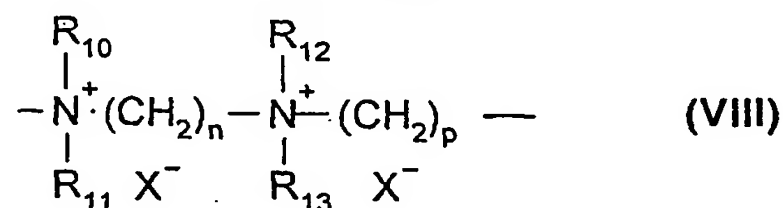
De préférence, X⁻ est un anion tel que le chlorure ou le bromure.

Ces polymères ont une masse moléculaire moyenne en nombre généralement comprise entre 1000 et 100000.

- 5 Des polymères de ce type sont notamment décrits dans les brevets français 2.320.330, 2.270.846, 2.316.271, 2.336.434 et 2.413.907 et les brevets US 2.273.780, 2.375.853, 2.388.614, 2.454.547, 3.206.462, 2.261.002, 2.271.378, 3.874.870, 4.001.432, 3.929.990, 3.966.904, 4.005.193, 4.025.617, 4.025.627, 4.025.653, 4.026.945 et 4.027.020.

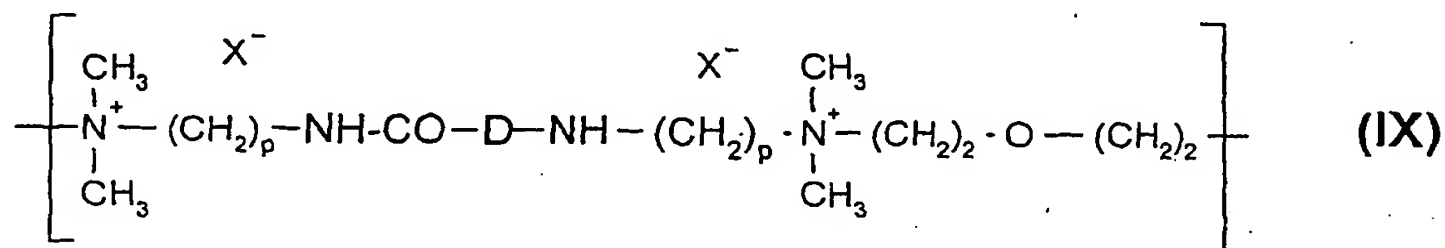
10

On peut utiliser plus particulièrement les polymères qui sont constitués de motifs récurrents répondant à la formule (VIII) suivante:



- 15 dans laquelle R₁₀, R₁₁, R₁₂ et R₁₃, identiques ou différents, désignent un radical alkyle ou hydroxyalkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone environ, n et p sont des nombres entiers variant de 2 à 20 environ et, X⁻ est un anion dérivé d'un acide minéral ou organique.

- 20 (11) Les polymères de polyammonium quaternaire constitués de motifs récurrents de formule (IX) :



- 25 dans laquelle p désigne un nombre entier variant de 1 à 6 environ, D peut être nul ou peut représenter un groupement -(CH₂)_r-CO- dans lequel r désigne un nombre égal à 4 ou à 7, X⁻ est un anion ;

De tels polymères peuvent être préparés selon les procédés décrits dans les brevets U.S.A. n° 4 157 388, 4 702 906, 4 719 282. Ils sont notamment décrits dans la demande de brevet EP-A-122 324.

Parmi eux, on peut par exemple citer, les produits "Mirapol A 15", "Mirapol AD1", "Mirapol AZ1" et "Mirapol 175" vendus par la société Miranol.

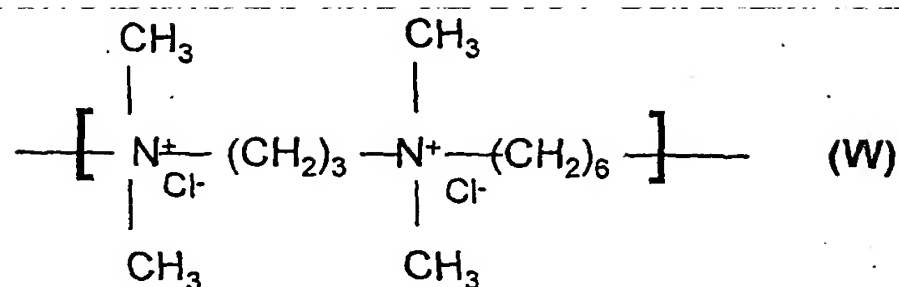
5 (12) Les polymères quaternaires de vinylpyrrolidone et de vinylimidazole tels que par exemple les produits commercialisés sous les dénominations Luviquat FC 905, FC 550 et FC 370 par la société B.A.S.F.

10 (13) Les polyamines comme le Polyquart H vendu par HENKEL, référencé sous le nom de " POLYETHYLENEGLYCOL (15) TALLOW POLYAMINE " dans le dictionnaire CTFA.

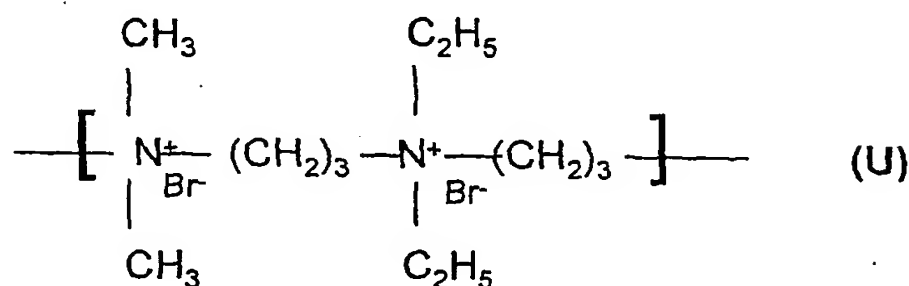
15 (14) Les polymères réticulés de sels de méthacryloyloxyalkyl(C₁-C₄) trialkyl(C₁-C₄)ammonium tels que les polymères obtenus par homopolymérisation du diméthylaminoéthylméthacrylate quaternisé par le chlorure de méthyle, ou par copolymérisation de l'acrylamide avec le diméthylaminoéthylméthacrylate quaternisé par le chlorure de méthyle, l'homo ou la copolymérisation étant suivie d'une réticulation par un composé à insaturation oléfinique, en particulier le méthylène bis acrylamide. On peut plus particulièrement utiliser un copolymère réticulé acrylamide/chlorure de méthacryloyloxyéthyl triméthylammonium (20/80 en poids) sous forme de dispersion contenant 50 % en poids dudit copolymère dans de l'huile minérale. Cette dispersion est commercialisée sous le nom de " SALCARE® SC 92 " par la Société ALLIED COLLOIDS. On peut également utiliser un homopolymère réticulé du chlorure de méthacryloyloxyéthyl triméthylammonium contenant environ 50 % en poids de l'homopolymère dans de l'huile minérale ou dans un ester liquide. Ces dispersions sont commercialisées sous les noms de " SALCARE® SC 95 " et " SALCARE® SC 96 " par la Société ALLIED COLLOIDS.

30 D'autres polymères cationiques utilisables dans le cadre de l'invention sont des polyalkylèneimines, en particulier des polyéthylèneimines, des polymères contenant des motifs vinylpyridine ou vinylpyridinium, des condensats de polyamines et d'épichlorhydrine, des polyuréylènes quaternaires et les dérivés de la chitine.

35 Parmi tous les polymères cationiques susceptibles d'être utilisés dans le cadre de la présente invention, on préfère mettre en oeuvre les polymères des familles (1), (9), (10) (11) et (14) et encore plus préférentiellement les polymères aux motifs récurrents de formules (W) et (U) suivantes :



et notamment ceux dont le poids moléculaire, déterminé par chromatographie par perméation de gel, est compris entre 9500 et 9900;



5

et notamment ceux dont le poids moléculaire, déterminé par chromatographie par perméation de gel, est d'environ 1200.

La concentration en polymère cationique dans la composition selon la présente invention peut varier de 0,01 à 10% en poids par rapport au poids total de la composition, de préférence de 0,05 à 5% et plus préférentiellement encore de 0,1 à 3%.

10

Polymères amphotères

15

Les polymères amphotères utilisables conformément à la présente invention peuvent être choisis parmi les polymères comportant des motifs K et M répartis statistiquement dans la chaîne polymère, où K désigne un motif dérivant d'un monomère comportant au moins un atome d'azote basique et M désigne un motif dérivant d'un monomère acide comportant un ou plusieurs groupements carboxyliques ou sulfoniques, ou bien K et M peuvent désigner des groupements dérivant de monomères zwitterioniques de carboxybétaïnes ou de sulfobétaïnes;

20

K et M peuvent également désigner une chaîne polymère cationique comportant des groupements amine primaire, secondaire, tertiaire ou quaternaire, dans laquelle au moins l'un des groupements amine porte un groupement carboxylique ou sulfonique relié par l'intermédiaire d'un radical hydrocarboné, ou bien K et M font partie d'une chaîne d'un polymère à motif éthylène α,β -dicarboxylique dont l'un des groupements carboxyliques a été amené à réagir avec une polyamine comportant un ou plusieurs groupements amine primaire ou secondaire.

25

Les polymères amphotères répondant à la définition donnée ci-dessus plus particulièrement préférés sont choisis parmi les polymères suivants :

- (1) Les polymères résultant de la copolymérisation d'un monomère dérivé d'un composé vinylique portant un groupement carboxylique tel que plus particulièrement l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide maléique, l'acide alpha-chloracrylique, et d'un monomère basique dérivé d'un composé vinylique substitué contenant au moins un atome basique tel que plus particulièrement les dialkylaminoalkylméthacrylate et acrylate, les dialkylaminoalkylméthacrylamide et acrylamide. De tels composés sont décrits dans le brevet américain n° 3 836 537.
- On peut également citer le copolymère acrylate de sodium / chlorure d'acrylamidopropyl triméthyl ammonium vendu sous la dénomination POLYQUART KE 3033 par la Société HENKEL.

Le composé vinylique peut être également un sel de dialkyldiallylammonium tel que le chlorure de diméthyldiallylammonium. Les copolymères d'acide acrylique et de ce dernier monomère sont proposés sous les appellations MERQUAT 280, MERQUAT 295 et MERQUAT PLUS 3330 par la société CALGON.

- (2) Les polymères comportant des motifs dérivant :
- a) d'au moins un monomère choisi parmi les acrylamides ou les méthacrylamides substitués sur l'azote par un radical alkyle,
 - b) d'au moins un comonomère acide contenant un ou plusieurs groupements carboxyliques réactifs, et
 - c) d'au moins un comonomère basique tel que des esters à substituants amine primaire, secondaire, tertiaire et quaternaire des acides acrylique et méthacrylique et le produit de quaternisation du méthacrylate de diméthylaminoéthyle avec le sulfate de diméthyle ou diéthyle.

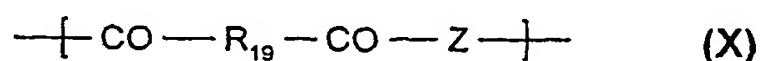
Les acrylamides ou méthacrylamides N-substitués plus particulièrement préférés selon l'invention sont les groupements dont les radicaux alkyle contiennent de 2 à 12 atomes de carbone et plus particulièrement le N-éthylacrylamide, le N-tertiobutyl-acrylamide, le N-tertioctyl-acrylamide, le N-octylacrylamide, le N-décylacrylamide, le N-dodécylacrylamide ainsi que les méthacrylamides correspondants.

Les comonomères acides sont choisis plus particulièrement parmi les acides acrylique, méthacrylique, crotonique, itaconique, maléique, fumarique ainsi que les monoesters d'alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone des acides ou des anhydrides maléique ou fumarique.

Les comonomères basiques préférés sont des méthacrylates d' aminoéthyle, de butyl aminoéthyle, de N,N'-diméthylaminoéthyle, de N-tertio-butylaminoéthyle.

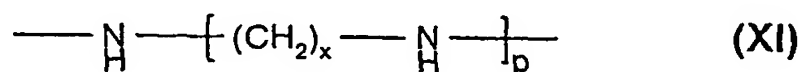
On utilise particulièrement les copolymères dont la dénomination CTFA (4ème Ed., 1991) est Octylacrylamide/acrylates/butylaminoethylmethacrylate copolymer tels que les produits vendus sous la dénomination AMPHOMER ou LOVOCRYL 47 par la société NATIONAL STARCH.

(3) Les polyaminoamides réticulés et alcoylés partiellement ou totalement dérivant de polyaminoamides de formule générale :



dans laquelle R₁₉ représente un radical divalent dérivé d'un acide dicarboxylique saturé, d'un acide aliphatique mono ou dicarboxylique à double liaison éthylénique, d'un ester d'un alcool inférieur ayant 1 à 6 atomes de carbone de ces acides ou d'un radical dérivant de l'addition de l'un quelconque desdits acides avec une amine bis primaire ou bis secondaire, et Z désigne un radical d'une polyalkylène-polyamine bis-primaire, mono ou bis-secondaire et de préférence représente :

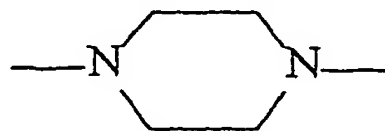
a) dans les proportions de 60 à 100 moles %, le radical



où x=2 et p=2 ou 3, ou bien x=3 et p=2

ce radical dérivant de la diéthylène triamine, de la triéthylène tétraamine ou de la dipropylène triamine;

b) dans les proportions de 0 à 40 moles % le radical (XI) ci-dessus, dans lequel x=2 et p=1 et qui dérive de l'éthylènediamine, ou le radical dérivant de la pipérazine :

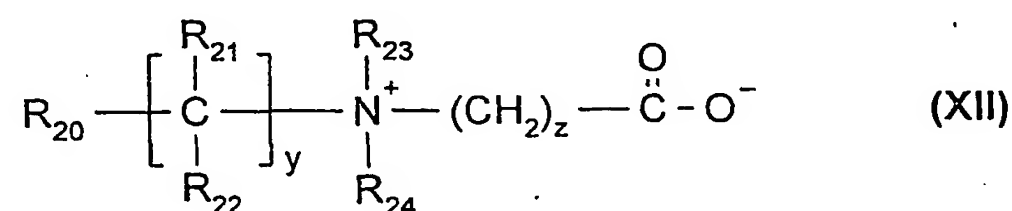


c) dans les proportions de 0 à 20 moles % le radical -NH-(CH₂)₆-NH- dérivant de l'hexaméthylènediamine, ces polyaminoamines étant réticulées par addition d'un agent réticulant bifonctionnel choisi parmi les épihalohydrines, les diépoxydes, les dianhydrides, les dérivés bis insaturés, au moyen de 0,025 à 0,35 mole d'agent réticulant par groupement amine du polyaminoamide et alcoylés par action d'acide acrylique, d'acide chloracétique ou d'une alcane sultone ou de leurs sels.

Les acides carboxyliques saturés sont choisis de préférence parmi les acides ayant 6 à 10 atomes de carbone tels que l'acide adipique, triméthyl-2,2,4-adipique et triméthyl-2,4,4-adipique, téréphtalique, les acides à double liaison éthylénique comme par exemple les acides acrylique, méthacrylique, itaconique.

- 5 Les alcanes sultones utilisées dans l'alcoylation sont de préférence la propane ou la butane sultone, les sels des agents d'alcoylation sont de préférence les sels de sodium ou de potassium.

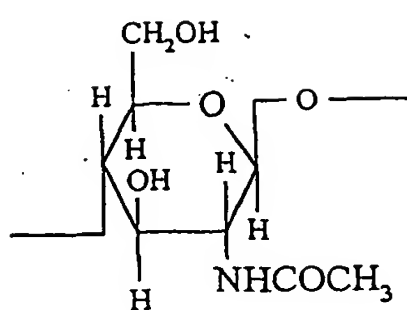
(4) Les polymères comportant des motifs zwitterioniques de formule :



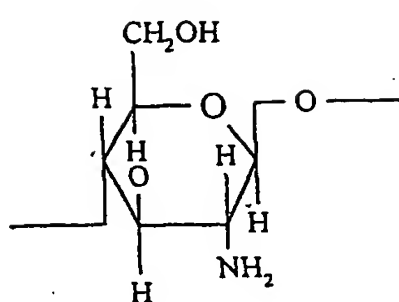
- 10 dans laquelle R_{20} désigne un groupement insaturé polymérisable tel qu'un groupement acrylate, méthacrylate, acrylamide ou méthacrylamide, y et z représentent un nombre entier de 1 à 3, R_{21} et R_{22} représentent un atome d'hydrogène, méthyle, éthyle ou propyle, R_{23} et R_{24} représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle de telle façon que la somme des atomes de carbone dans R_{23} et R_{24} ne dépasse pas 10.
- 15 Les polymères comprenant de telles unités peuvent également comporter des motifs dérivés de monomères non zwitterioniques tels que l'acrylate ou le méthacrylate de diméthyl ou diéthylaminoéthyle ou des alkyle acrylates ou méthacrylates, des acrylamides ou méthacrylamides ou l'acétate de vinyle.

20 A titre d'exemple, on peut citer le copolymère de méthacrylate de butyle / méthacrylate de diméthylcarboxyméthylammonio-éthyle tel que le produit vendu sous la dénomination DIAFORMER Z301 par la société SANDOZ.

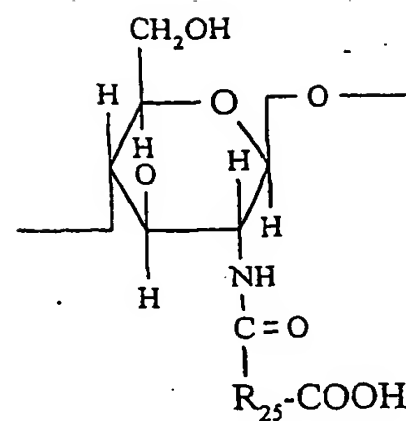
(5) les polymères dérivés du chitosane décrits notamment dans les brevets français N°-2137684 ou US-3879376, comportant des motifs monomères répondant aux formules (XIII), (XIV), (XV) suivantes réunies dans leur chaîne:



(XIII)



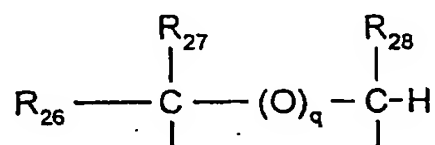
(XIV)



(XV)

le motif (XIII) étant présent dans des proportions comprises entre 0 et 30%, le motif (XIV) dans des proportions comprises entre 5 et 50% et le motif (XV) dans des proportions comprises entre 30 et 90%, étant entendu que dans ce motif (XV), R_{25} représente un radical de formule :

5



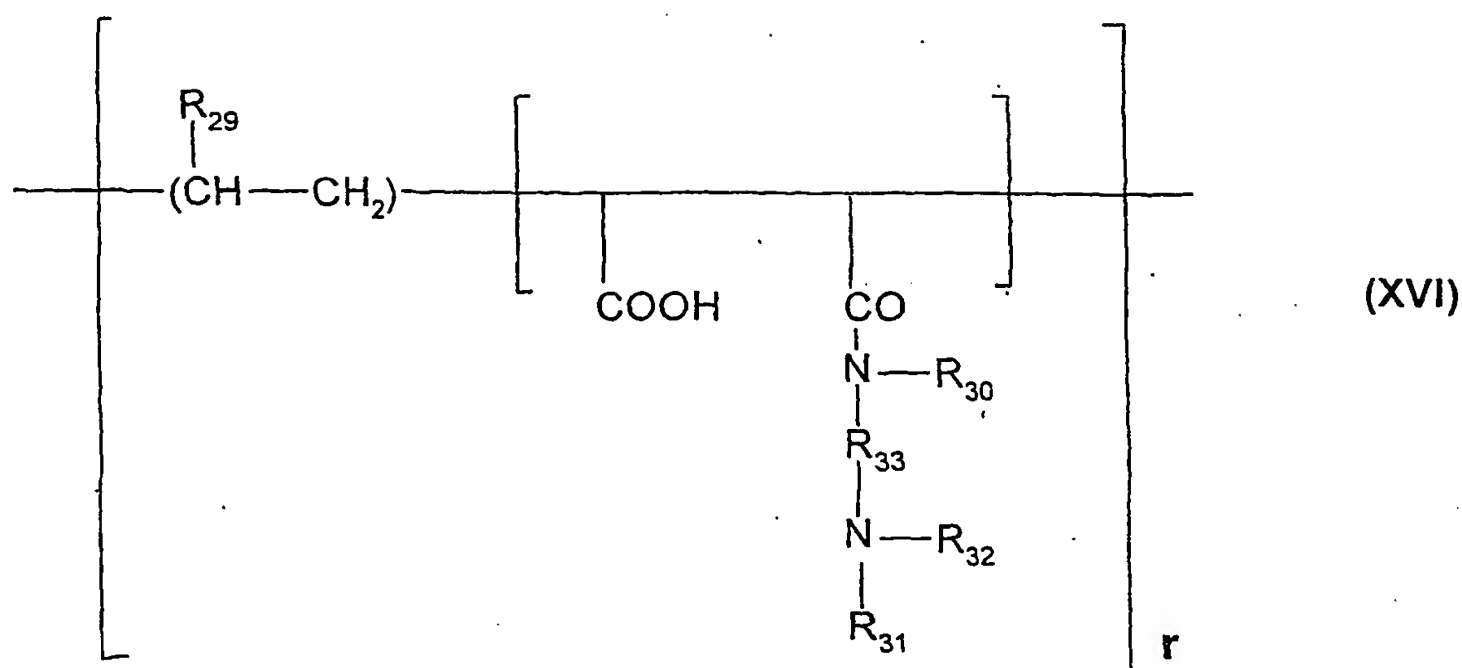
dans laquelle q désigne zéro ou 1 ;

si $q=0$, R_{26} , R_{27} et R_{28} , identiques ou différents, représentent chacun un atome d'hydrogène, un reste méthyle, hydroxyle, acétoxy ou amino, un reste monoalcoylamine ou un reste dialcoylamine éventuellement interrompus par un ou plusieurs atomes d'azote et/ou éventuellement substitués par un ou plusieurs groupes amine, hydroxyle, carboxyle, alcoylthio, sulfonique, un reste alcoylthio dont le groupe alcoyle porte un reste amino, l'un au moins des radicaux R_{26} , R_{27} et R_{28} étant dans ce cas un atome d'hydrogène ;

ou si $q=1$, R_{26} , R_{27} et R_{28} représentent chacun un atome d'hydrogène, ainsi que les sels formés par ces composés avec des bases ou des acides.

(6) Les polymères dérivés de la N-carboxyalkylation du chitosane comme le N-carboxyméthyl chitosane ou le N-carboxybutyl chitosane vendu sous la dénomination "EVALSAN" par la société JAN DEKKER.

(7) Les polymères répondant à la formule générale (XI) tels que ceux décrits par exemple dans le brevet français 1 400 366 :



dans laquelle R_{29} représente un atome d'hydrogène, un radical CH_3O , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$, phényle, R_{30} désigne l'hydrogène ou un radical alkyle inférieur tel que méthyle, éthyle, R_{31} désigne l'hydrogène ou un radical alkyle inférieur tel que méthyle, éthyle, R_{32} désigne un radical alkyle inférieur tel que méthyle, éthyle ou un radical répondant à la formule : $-R_{33}-\text{N}(R_{31})_2$, R_{33} représentant un groupement $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$, R_{31} ayant les significations mentionnées ci-dessus, ainsi que les homologues supérieurs de ces radicaux et contenant jusqu'à 6 atomes de carbone,

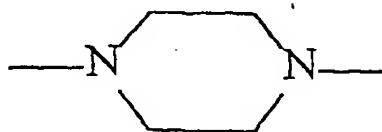
r est tel que le poids moléculaire est compris entre 500 et 6000000 et de préférence entre 1000 et 1000000.

(8) Des polymères amphotères du type $-\text{D}-\text{X}-\text{D}-\text{X}-$ choisis parmi:

a) les polymères obtenus par action de l'acide chloracétique ou le chloracétate de sodium sur les composés comportant au moins un motif de formule :



où D désigne un radical



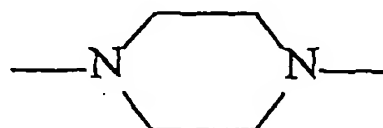
et X désigne le symbole E ou E', E ou E' identiques ou différents désignent un radical bivalent qui est un radical alkylène à chaîne droite ou ramifiée comportant jusqu'à 7 atomes de carbone dans la chaîne principale non substituée ou substituée par des groupements hydroxyle et pouvant comporter en outre des atomes d'oxygène, d'azote,

de soufre, 1 à 3 cycles aromatiques et/ou hétérocycliques; les atomes d'oxygène, d'azote et de soufre étant présents sous forme de groupements éther, thioéther, sulfoxyde, sulfone, sulfonium, alkylamine, alkénylamine, des groupements hydroxyle, benzylamine, oxyde d'amine, ammonium quaternaire, amide, imide, alcool, ester et/ou uréthane ;

5 b) les polymères de formule :



où D désigne un radical



et X désigne le symbole E ou E' et au moins une fois E'; E ayant la signification indiquée
 10 ci-dessus et E' est un radical bivalent qui est un radical alkylène à chaîne droite ou ramifiée ayant jusqu'à 7 atomes de carbone dans la chaîne principale, substitué ou non par un ou plusieurs radicaux hydroxyle et comportant un ou plusieurs atomes d'azote, l'atome d'azote étant substitué par une chaîne alkyle interrompue éventuellement par un atome d'oxygène et comportant obligatoirement une ou plusieurs fonctions carboxyle ou
 15 une ou plusieurs fonctions hydroxyle et bétainisées par réaction avec l'acide chloracétique ou du chloracétate de soude.

(9) Les copolymères alkyl(C₁-C₅)vinyléther / anhydride maléique modifié partiellement par semiamidification avec une N,N-dialkylaminoalkylamine telle que la N,N-diméthylaminopropylamine ou par semiestérification avec une N,N-dialcanolamine.
 20 Ces copolymères peuvent également comporter d'autres comonomères vinyliques tels que le vinylcaprolactame.

Les polymères amphotères particulièrement préférés selon l'invention sont ceux de la famille (1).

25 Selon l'invention, le ou les polymères amphotères peuvent représenter de 0,01 % à 10 % en poids, de préférence de 0,05 % à 5 % en poids, et encore plus préférentiellement de 0,1 % à 3 % en poids, du poids total de la composition.

30 Les compositions de l'invention comprennent de préférence un ou plusieurs tensioactifs. Le ou les tensioactifs peuvent être indifféremment choisis, seuls ou en mélanges, au sein des tensioactifs anioniques, amphotères, non ioniques, zwitterioniques et cationiques.

Les tensioactifs convenant à la mise en oeuvre de la présente invention sont notamment les suivants :

5 (i) Tensioactif(s) anionique(s) :

A titre d'exemple de tensio-actifs anioniques utilisables, seuls ou mélanges, dans le cadre de la présente invention, on peut citer notamment (liste non limitative) les sels (en particulier sels alcalins, notamment de sodium, sels d'ammonium, sels d'amines, sels
10 d'aminoalcools ou sels de magnésium) des composés suivants : les alkylsulfates, les alkyléthersulfates, alkylamidoéthersulfates, alkylarylpolyéthersulfates, monoglycérides sulfates ; les alkylsulfonates, alkylphosphates, alkylamidesulfonates, alkylarylsulfonates, α -oléfine-sulfonates, paraffine-sulfonates ; les alkyl(C₆-C₂₄) sulfosuccinates, les alkyl(C₆-C₂₄) éthersulfosuccinates, les alkyl(C₆-C₂₄) amidesulfosuccinates ; les alkyl(C₆-C₂₄)
15 sulfoacétates ; les acyl(C₆-C₂₄) sarcosinates et les acyl(C₆-C₂₄) glutamates. On peut également utiliser les esters d'alkyl(C₆-C₂₄)polyglycosides carboxyliques tels que les alkylglucoside citrates, les alkylpolyglycoside tartrate et les alkylpolyglycoside sulfosuccinates, les alkylsulfosuccinamates ; les acyliséthionates et les N-acyltaurates, le radical alkyle ou acyle de tous ces différents composés comportant de préférence de 12
20 à 20 atomes de carbone, et le radical aryl désignant de préférence un groupement phényle ou benzyle. Parmi les tensioactifs anioniques encore utilisables, on peut également citer les sels d'acides gras tels que les sels des acides oléique, ricinoléique, palmitique, stéarique, les acides d'huile de coprah ou d'huile de coprah hydrogénée ; les acyl-lactylates dont le radical acyle comporte 8 à 20 atomes de carbone. On peut
25 également utiliser les acides d'alkyl D galactoside uroniques et leurs sels, les acides alkyl(C₆-C₂₄) éther carboxyliques polyoxyalkylénés, les acides alkyl(C₆-C₂₄)aryl éther carboxyliques polyoxyalkylénés, les acides alkyl(C₆-C₂₄) amido éther carboxyliques polyoxyalkylénés et leurs sels, en particulier ceux comportant de 2 à 50 groupements oxyde d'alkylène en particulier d'éthylène, et leurs mélanges.

30

(ii) Tensioactif(s) non ionique(s) :

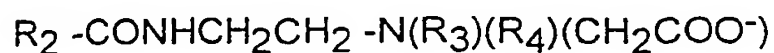
Les agents tensioactifs non-ioniques sont, eux aussi, des composés bien connus en soi (voir notamment à cet égard "Handbook of Surfactants" par M.R. PORTER, éditions
35 Blackie & Son (Glasgow and London), 1991, pp 116-178) et leur nature ne revêt pas, dans le cadre de la présente invention, de caractère critique. Ainsi, ils peuvent être

notamment choisis parmi (liste non limitative) les alcools, les alpha-diols, les alkylphénols polyéthoxylés, polypropoxylés, ayant une chaîne grasse comportant par exemple 8 à 18 atomes de carbone, le nombre de groupements oxyde d'éthylène ou oxyde de propylène pouvant aller notamment de 2 à 50. On peut également citer les copolymères d'oxyde d'éthylène et de propylène, les condensats d'oxyde d'éthylène et de propylène sur des alcools gras ; les amides gras polyéthoxylés ayant de préférence de 2 à 30 moles d'oxyde d'éthylène, les amides gras polyglycérolés comportant en moyenne 1 à 5 groupements glycérol et en particulier 1,5 à 4 ; les amines grasses polyéthoxylées ayant de préférence 2 à 30 moles d'oxyde d'éthylène ; les esters d'acides gras du sorbitan oxyéthylénés ayant de 2 à 30 moles d'oxyde d'éthylène ; les esters d'acides gras du sucrose, les esters d'acides gras du polyéthylèneglycol, les alkylpolyglycosides, les dérivés de N-alkyl glucamine, les oxydes d'amines tels que les oxydes d'alkyl (C₁₀ - C₁₄) amines ou les oxydes de N-acylaminopropylmorpholine. On notera que les alkylpolyglycosides constituent des tensio-actifs non-ioniques rentrant particulièrement bien dans le cadre de la présente invention.

(iii) Tensioactif(s) amphotère(s) ou zwitterionique(s) :

Les agents tensioactifs amphotères ou zwitterioniques, dont la nature ne revet pas dans le cadre de la présente invention de caractère critique, peuvent être notamment (liste non limitative) des dérivés d'amines secondaires ou tertiaires aliphatiques, dans lesquels le radical aliphatique est une chaîne linéaire ou ramifiée comportant 8 à 18 atomes de carbone et contenant au moins un groupe anionique hydrosolubilisant (par exemple carboxylate, sulfonate, sulfate, phosphate ou phosphonate) ; on peut citer encore les alkyl (C₈-C₂₀) bétaines, les sulfobétaines, les alkyl (C₈-C₂₀) amidoalkyl (C₁-C₆) bétaines ou les alkyl (C₈-C₂₀) amidoalkyl (C₁-C₆) sulfobétaines.

Parmi les dérivés d'amines, on peut citer les produits vendus sous la dénomination MIRANOL, tels que décrits dans les brevets US-2 528 378 et US-2 781 354 et classés dans le dictionnaire CTFA, 3ème édition, 1982, sous les dénominations Amphocarboxyglycinates et Amphocarboxypropionates de structures respectives :



dans laquelle : R₂ désigne un radical alkyle d'un acide R₂-COOH présent dans l'huile de coprah hydrolysée, un radical heptyle, nonyle ou undécyle, R₃ désigne un groupement bêta-hydroxyéthyle et R₄ un groupement carboxyméthyle ;

et

$R_2'-CONHCH_2CH_2-N(B)(C)$

dans laquelle :

B représente $-CH_2CH_2OX'$, C représente $-(CH_2)_z-Y'$, avec $z = 1$ ou 2 ,

5 X' désigne le groupement $-CH_2CH_2-COOH$ ou un atome d'hydrogène

Y' désigne $-COOH$ ou le radical $-CH_2-CHOH-SO_3H$

R_2' désigne un radical alkyle d'un acide R_9-COOH présent dans l'huile de coprah ou dans l'huile de lin hydrolysée, un radical alkyle, notamment en C_7 , C_9 , C_{11} ou C_{13} , un radical alkyle en C_{17} et sa forme iso, un radical C_{17} insaturé.

10

Ces composés sont classés dans le dictionnaire CTFA, 5ème édition, 1993, sous les dénominations Disodium Cocoamphodiacetate, Disodium Lauroamphodiacetate, Disodium Caprylamphodiacetate, Disodium Capryloamphodiacetate, Disodium Cocoamphodipropionate, Disodium Lauroamphodipropionate, Disodium Caprylamphodipropionate, Disodium Capryloamphodipropionate, Lauroamphodipropionic acid, Cocoamphodipropionic acid.

15

A titre d'exemple on peut citer le cocoamphodiacetate commercialisé sous la dénomination commerciale MIRANOL® C2M concentré par la société RHODIA CHIMIE.

20

(iv) Tensioactifs cationiques :

Parmi les tensioactifs cationiques on peut citer en particulier (liste non limitative) : les sels d'amines grasses primaires, secondaires ou tertiaires, éventuellement polyoxyalkylénées ; les sels d'ammonium quaternaire tels que les chlorures ou les bromures de tétraalkylammonium, d'alkylamidoalkyltrialkylammonium, de trialkylbenzylammonium, de trialkylhydroxyalkyl-ammonium ou d'alkylpyridinium; les dérivés d'imidazoline ; ou les oxydes d'amines à caractère cationique.

25

Les quantités d'agents tensioactifs présents dans la composition selon l'invention peuvent varier de 0,01 à 40% et de préférence de 0,5 à 30% du poids total de la composition.

30

Les compositions selon l'invention peuvent également comprendre d'autres agents d'ajustement de la rhéologie tels que les épaississants cellulosiques (hydroxyéthylcellulose, hydroxypropylcellulose, carboxyméthylcellulose..), la gomme de guar et ses dérivés (hydroxypropylguar..), les gommes d'origine microbienne (gomme de

35

xanthane, gomme de sclérogucane..), les épaississants synthétiques tels que les homopolymères réticulés d'acide acrylique ou d'acide acrylamidopropanesulfonique et les polymères associatifs ioniques ou non ioniques tels que les polymères commercialisés sous les appellations PEMULEN TR1 ou TR2 par la société GOODRICH, 5 SALCARE SC90 par la société ALLIED COLLOIDS, ACULYN 22, 28, 33, 44, ou 46 par la société ROHM & HAAS et ELFACOS T210 et T212 par la société AKZO.

Ces épaississants d'appoint peuvent représenter de 0,01 à 10% en poids du poids total de la composition.

10

Le milieu de la composition approprié pour la teinture, est de préférence un milieu aqueux constitué par de l'eau et peut avantageusement contenir des solvants organiques acceptables sur le plan cosmétique, dont plus particulièrement, des alcools tels que l'alcool éthylique, l'alcool isopropylique, l'alcool benzylique, et l'alcool phényléthylique, ou 15 des glycols ou éthers de glycol tels que, par exemple, les éthers monométhylique, monoéthylique et monobutylique d'éthylèneglycol, le propylèneglycol ou ses éthers tels que, par exemple, le monométhyléther de propylèneglycol, le butylèneglycol, le dipropylèneglycol ainsi que les alkyléthers de diéthylèneglycol comme par exemple, le monoéthyléther ou le monobutyléther du diéthylèneglycol. Les solvants peuvent alors 20 être présents dans des concentrations comprises entre environ 0,5 et 20% et, de préférence, entre environ 2 et 10% en poids par rapport au poids total de la composition.

La composition A peut encore comprendre une quantité efficace d'autres agents, par ailleurs antérieurement connus en coloration directe, tels que divers adjuvants usuels 25 comme des séquestrants tel que l'EDTA et l'acide étidronique, des filtres UV, des cires, des silicones volatiles ou non, cycliques ou linéaires ou ramifiées, organomodifiées (notamment par des groupements amines) ou non, des conservateurs, des céramides, des pseudocéramides, des huiles végétales, minérales ou de synthèse, les vitamines ou provitamines comme le panthénol, des opacifiants, des polymères associatifs autres que 30 ceux de l'invention, et en particulier des polyuréthanes polyéthers associatifs non-ioniques.

Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir le ou les éventuels composés complémentaires mentionnés ci-avant, de manière telle que les propriétés avantageuses 35 attachées intrinsèquement à la composition tinctoriale selon l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.

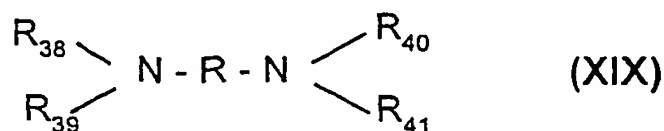
Dans la composition prête à l'emploi avec agent oxydant, l'agent oxydant est choisi de préférence parmi le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates ou ferricyanures de métaux alcalins, les persels tels que les perborates et les persulfates. L'utilisation du peroxyde d'hydrogène est particulièrement préférée. Cet agent oxydant
 5 est avantageusement constitué par une solution d'eau oxygénée dont le titre peut varier, plus particulièrement, d'environ 1 à 40 volumes, et encore plus préférentiellement d'environ 5 à 40.

On peut également utiliser à titre d'agent oxydant une ou plusieurs enzymes d'oxydoréduction telles que les laccases, les peroxydases et les oxydoréductases à 2
 10 électrons (telles que l'uricase), le cas échéant en présence de leur donneur ou cofacteur respectif.

Le pH de la composition prête à l'emploi [composition sans oxydant prête à l'emploi ou composition résultant du mélange de la composition tinctoriale A1 et de la composition
 15 oxydante B1], est généralement compris entre les valeurs 2 et 12. Il est de préférence compris entre 3 et 11, et peut être ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants bien connus de l'état de la technique en teinture des fibres kératiniques.

Plus préférentiellement lorsque la composition contient un agent oxydant pour
 20 l'éclaircissement des fibres, le pH du mélange prêt à l'emploi est supérieur à 7 et encore plus préférentiellement supérieur à 8.

Parmi les agents alcalinisants on peut citer, à titre d'exemple, l'ammoniaque, les carbonates alcalins, les alcanolamines telles que les mono-, di- et triéthanolamines ainsi
 25 que leurs dérivés, les hydroxyalkylamines et les ethylènediamines oxyéthylénées et/ou oxypropylénées, les hydroxydes de sodium ou de potassium et les composés de formule (XIX) suivante :



30

dans laquelle R est un reste propylène éventuellement substitué par un groupement hydroxyle ou un radical alkyle en C₁-C₄ ; R₃₈, R₃₉, R₄₀ et R₄₁, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄ ou hydroxyalkyle en C₁-C₄.

Les agents acidifiants sont classiquement, à titre d'exemple, des acides minéraux ou organiques comme l'acide chlorhydrique, l'acide orthophosphorique, des acides carboxyliques comme l'acide tartrique, l'acide citrique, l'acide lactique, ou des acides sulfoniques.

5

Le procédé de teinture selon l'invention consiste, de préférence, à appliquer la composition sans oxydant prête à l'emploi A, ou la composition réalisée extemporanément au moment de l'emploi à partir des compositions A1 et B1 décrites ci-avant, sur les fibres kératiniques sèches ou humides, et à la laisser agir pendant un
10 temps de pause variant, de préférence, de 1 à 60 minutes environ, et plus préférentiellement de 10 à 45 minutes environ, à rincer les fibres, puis éventuellement à les laver au shampoing, puis à les rincer à nouveau, et à les sécher.

Une variante de ce procédé consiste à prendre une composition A' comprenant au moins
15 un colorant direct mais sans polyuréthane associatif cationique, une composition A'' comprenant au moins un polymère polyuréthane associatif cationique et à mélanger au moment de l'emploi ces compositions A', A'' avec la composition B oxydante, puis à appliquer et laisser agir le mélange comme précédemment.

20 Des exemples concrets illustrant l'invention sont indiqués ci-après, sans pour autant présenter un caractère limitatif.

EXEMPLE 1 :

On a préparé les compositions suivantes :

25 (exprimées en grammes)

Composition oxydante :

Alcool gras.....2,3
Alcool gras oxyéthyléné.....0,6
Amide grasse.....0,9
30 Glycérine.....0,5
Peroxyde d'hydrogène.....7,5
parfum.....qs
Eau déminéralisée....qsp..... 100

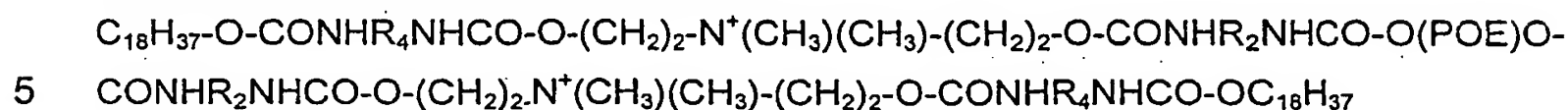
35 Composition colorante :

	A	B
alcools gras oxyéthylénés.....	32,5	32,5
Acide oléique.....	2	2
Alcool oléique.....	1,8	1,8

Amide gras.....	4	4
Glycérine.....	3	3
Polymère cationique de formule (W) en solution à 60% dans l'eau.....	1,2MA*	1,2MA*
Merquat 280.....	2	2
Agent séquestrant.....	qs	qs
Réducteur.....	qs	qs
Ammoniaque (20% NH3).....	8	8
Diamino-1,4-nitro-2-benzène	0,6	0,6
Polymère 1.....	0,3MA*	
Polymère 2.....		0,3MA*
Eau.....qsp.....	100g	100g

MA* = Matière Active

Le polymère 1 est le polymère suivant :



avec :

R_4 = méthylènedicyclohexyle

contre ion : CH_3SO_4^-

10 Il est synthétisé à partir des réactifs suivants :

$\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{OH}$ 2 moles

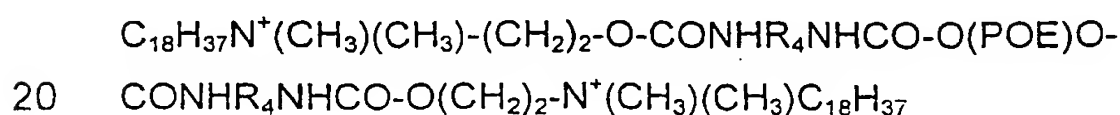
Méthylènedicyclohexyldiisocyanate..... 4 moles

Polyéthylèneglycol..... 1 mole

N-méthyléthanolamine..... 2 moles

15 Agent quaternisant $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ 2 moles

Le polymère 2 est le polymère suivant :



avec :

R_2 = méthylènedicyclohexyle

Contre ion : Cl^-

Il est synthétisé à partir des réactifs suivants :

	Méthylènedicyclohexyldiisocyanate.....	2 moles
	Polyéthylèneglycol.....	1 mole
5	N,N-diméthyléthanolamine.....	2 moles
	Agent quaternisant C ₁₈ H ₃₇ OH.....	2 moles

Les compositions colorantes ont été mélangées, au moment de l'emploi, dans un bol en plastique et pendant 2 minutes, à la composition oxydante donnée ci-dessus, à raison de
10 1 partie de composition colorante pour 1,5 parties de composition oxydante.

On a appliqué les mélanges obtenus sur des mèches de cheveux naturels à 90% de blancs et on a laissé poser 30 minutes.

On a ensuite rincé les mèches à l'eau, on les a lavées au shampoing standard, à nouveau rincées à l'eau, puis séchées et démêlées.

15 Les cheveux ont été teints dans les deux cas dans une nuance rouge puissante.

EXEMPLE 2

On a préparé la composition suivante :

(exprimées en grammes)

20

alcools gras oxyéthylénés.....	32,5
Acide oléique.....	2
Alcool oléique.....	1,8
Amide gras.....	4
Glycérine.....	3
Basic Red 76.....	0,4
Polymère 1.....	0,3 MA*
Amino-2-méthyl-2-propanol-1 qs.....	pH 8,5
Eau.....qsp.....	100

MA* = Matière Active

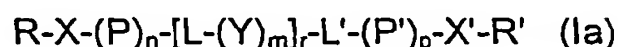
Cette composition a été appliquée trente minutes sur des cheveux gris à 90% de blancs.

Après rinçage et séchage les cheveux ont été colorés en rouge intense.

REVENDICATIONS

1. Composition de teinture directe pour fibres kératiniques, en particulier pour fibres
 5 kératiniques humaines et plus particulièrement les cheveux, comprenant dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un colorant direct, caractérisée par le fait qu'elle comprend en outre au moins un polyuréthane associatif cationique.

2. Composition selon la revendication 1 caractérisée par le fait que le polyuréthane
 10 associatif cationique est de formule (Ia) suivante :



dans laquelle :

R et R', identiques ou différents, représentent un groupement hydrophobe ou un atome d'hydrogène ;

15 X et X', identiques ou différents, représentent un groupement comportant une fonction amine portant ou non un groupement hydrophobe, ou encore le groupement L'' ;

L, L' et L'', identiques ou différents, représentent un groupement dérivé d'un diisocyanate ;

20 P et P', identiques ou différents, représentent un groupement comportant une fonction amine portant ou non un groupement hydrophobe ;

Y représente un groupement hydrophile ;

r est un nombre entier compris entre 1 et 100, de préférence entre 1 et 50 et en particulier entre 1 et 25,

25 n, m, et p valent chacun indépendamment des autres entre 0 et 1000 ;

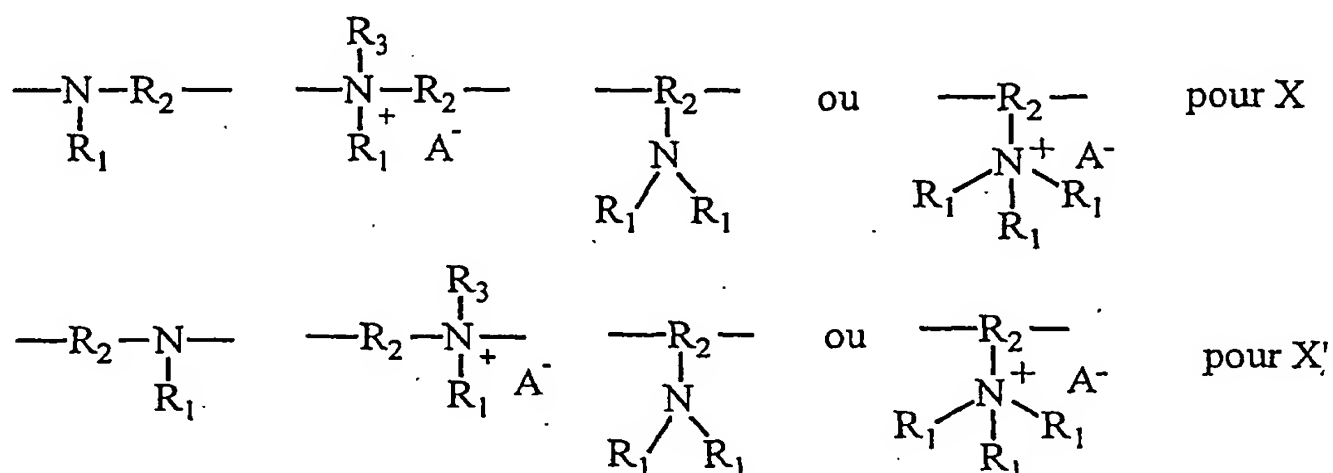
la molécule contenant au moins une fonction amine protonée ou quaternisée et au moins un groupement hydrophobe.

3. Composition selon la revendication 2 caractérisée par le fait R et R' représentent tous
 30 les deux indépendamment un groupement hydrophobe, X, X' représentent chacun un groupe L'', n et p valent entre 1 et 1000 et L, L', L'', P, P', Y et m ont la signification indiquée dans la revendication 2.

4. Composition selon la revendication 2, caractérisée par le fait que R et R' représentent
 35 tous les deux indépendamment un groupement hydrophobe, X et X' représentent tous les deux indépendamment un groupement comportant une amine quaternaire, n et p valent zéro, et L, L', Y et m ont la signification indiquée dans la revendication 2.

5. Composition selon l'une quelconque des revendications 2 à 4, caractérisée par le fait que R et R' représentent un radical ou un polymère à chaîne hydrocarbonée, saturée ou non, linéaire ou ramifiée, dans laquelle un ou plusieurs des atomes de carbone peut être
5 remplacé par un hétéroatome choisi parmi S, N, O et P, ou à chaîne siliconée ou perfluorée.

6. Composition selon l'une quelconque des revendications 2 à 5, caractérisée par le fait que X et X' représentent l'une des formules :



10

dans lesquelles :

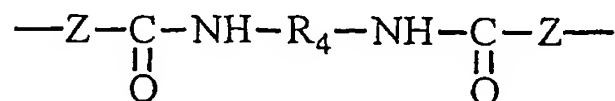
R₂ représente un radical alkylène ayant de 1 à 20 atomes de carbone, linéaire ou ramifié, comportant ou non un cycle saturé ou insaturé, ou un radical arylène, un ou plusieurs des atomes de carbone pouvant être remplacé par un
15 hétéroatome choisi parmi N, S, O, P ;

R₁ et R₃, identiques ou différents, désignent un radical alkyle ou alcényle en C₁-C₃₀, linéaire ou ramifié, un radical aryle, l'un au moins des atomes de carbone pouvant être remplacé par un hétéroatome choisi parmi N, S, O, P ;

20

A⁻ est un contre-ion physiologiquement acceptable.

7. Composition selon l'une quelconque des revendications 2 à 6, caractérisée par le fait que les groupements L, L' et L'', identiques ou différents, représentent la formule :

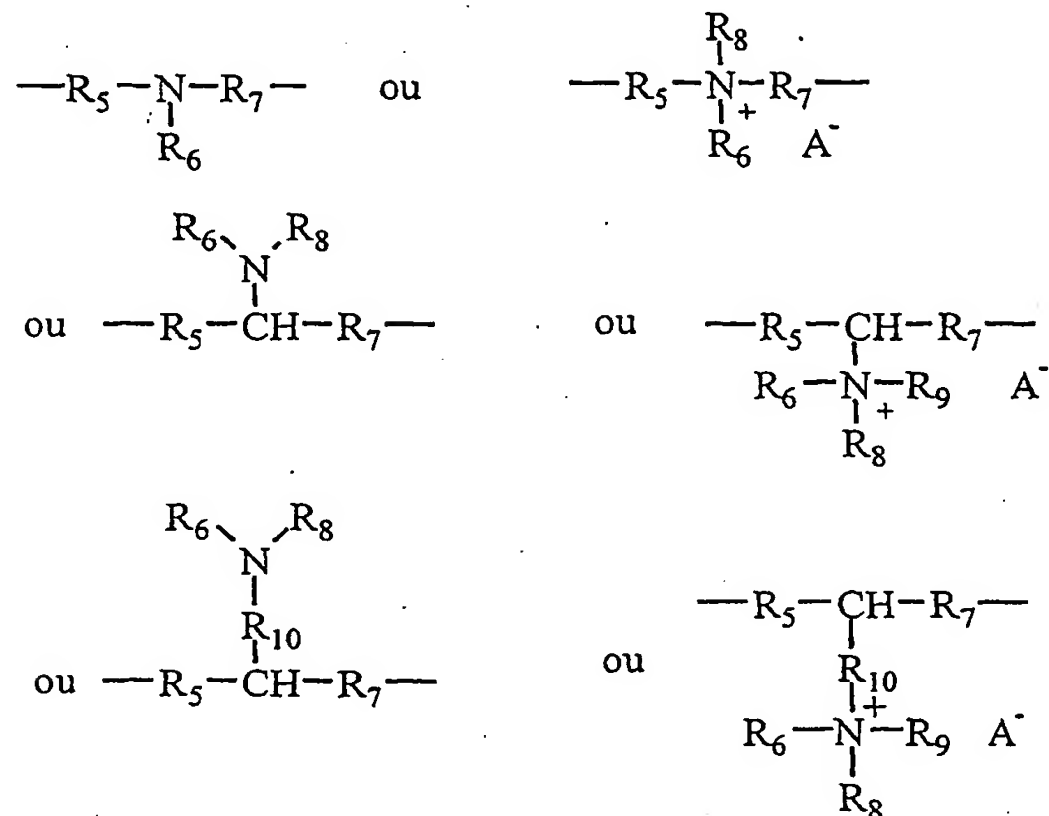


dans laquelle :

25 Z représente -O-, -S- ou -NH- ; et

R₄ représente un radical alkylène ayant de 1 à 20 atomes de carbone, linéaire ou ramifié, comportant ou non un cycle saturé ou non saturé, un radical arylène, un ou plusieurs des atomes de carbone pouvant être remplacé par un hétéroatome choisi parmi N, S, O et P.

8. Composition selon l'une quelconque des revendications 2 à 7, caractérisée par le fait que les groupements P et P', identiques ou différents, représentent au moins l'une des formules suivantes :



5

dans lesquelles :

R₅ et R₇ ont les mêmes significations que R₂ ;

R₆, R₈ et R₉ ont les mêmes significations que R₁ et R₃ ;

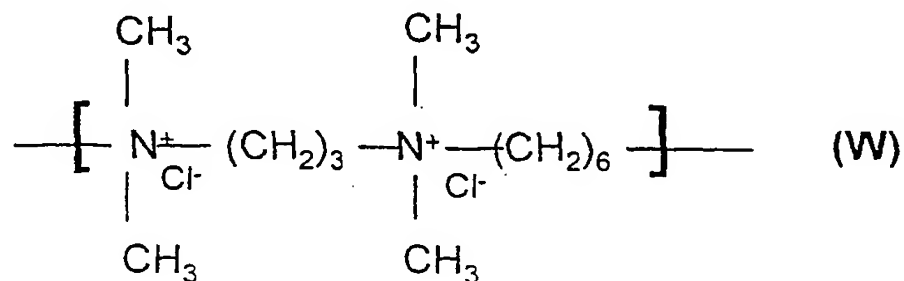
10 R₁₀ représente un groupe alkylène, linéaire ou ramifié, éventuellement insaturé et pouvant contenir un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi N, O, S et P, et

A⁻ est un contre-ion physiologiquement acceptable.

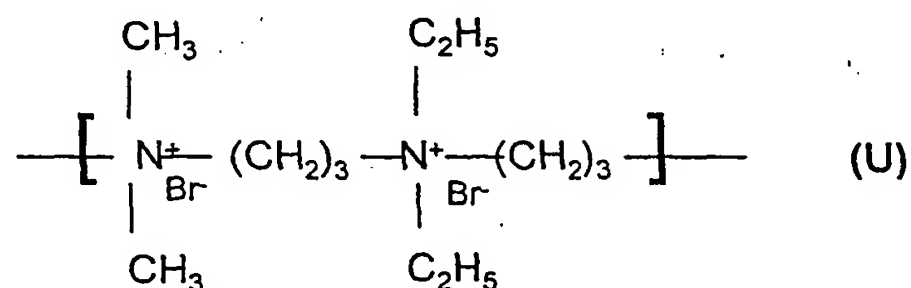
15 9. Composition selon l'une quelconque des revendications 2 à 8, caractérisée par le fait que Y représente un groupe dérivé d'éthylèneglycol, de diéthylèneglycol ou de propylèneglycol, ou un groupe dérivé d'un polymère choisi parmi les polyéthers, les polyesters sulfonés et les polyamides sulfonés.

20 10. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les polyuréthanes associatifs cationiques ont une masse moléculaire moyenne en nombre comprise entre 400 et 500000, de préférence entre 1000 et 400000 et en particulier entre 1000 et 300000.

11. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les polyuréthanes associatifs cationiques sont utilisés en une quantité variant de 0,01 à 10% en poids du poids total de la composition.
- 5 12. Composition selon la revendication 11, caractérisée par le fait que les polyuréthanes associatifs cationiques sont utilisés en une quantité variant de 0,1 à 5% en poids du poids total de la composition.
- 10 13. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le colorant direct est choisi parmi les colorants directs nitrés benzéniques neutres, acides ou cationiques, les colorants directs azoïques neutres, acides ou cationiques, les colorants directs quinoniques et en particulier anthraquinoniques, neutres, acides ou cationiques, les colorants directs aziniques, les colorants directs triarylméthaniques, les colorants directs indoaminiques et les colorants directs naturels.
- 15 14. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le ou les colorants directs sont présents dans des concentrations allant de 0,001 à 20% et de préférence de 0,005 à 10% en poids par rapport au poids total de la composition.
- 20 15. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle contient en outre au moins un polymère substantif amphotère ou cationique différent des polyuréthanes associatifs cationiques décrits à l'une quelconque des revendications 2 à 12.
- 25 16. Composition selon la revendication 15, caractérisée par le fait que le polymère cationique est un polymère de polyammonium quaternaire constitué de motifs récurrents répondant à la formule (W) suivante :



17. Composition selon la revendication 15, caractérisée par le fait que le polymère cationique est un polymère de polyammonium quaternaire constitué de motifs récurrents répondant à la formule (U) suivante :



5

18. Composition selon la revendication 15, caractérisée par le fait que le polymère amphotère est un copolymère comprenant au moins comme monomères de l'acide acrylique et un sel de diméthyldiallylammonium.

10

19. Composition selon l'une quelconque des revendications 15 à 18, caractérisée par le fait que le ou les polymères cationiques ou amphotères représentent de 0,01 % à 10 %, de préférence de 0,05 % à 5 %, et encore plus préférentiellement de 0,1 % à 3 % en poids, du poids total de la composition.

15

20. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle contient au moins un tensioactif choisi parmi les tensioactifs anioniques, cationiques, non ioniques ou amphotères.

20

21. Composition selon la revendication 20, caractérisée par le fait que les tensioactifs représentent 0,01 à 40% et de préférence 0,5 à 30% en poids du poids total de la composition.

25

22. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle contient au moins un agent épaississant additionnel.

30

23. Composition selon la revendication 22, caractérisée par le fait que l'agent épaississant additionnel est un dérivé de cellulose, un dérivé de guar, une gomme d'origine microbienne, un épaississant synthétique.

24. Composition selon la revendication 23, caractérisée par le fait que le ou les épaississants additionnels représentent 0,01 à 10% en poids du poids total de la composition prête à l'emploi.

25. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle possède un pH allant de 2 à 12.

5 26. Composition prête à l'emploi selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle contient en outre un agent oxydant.

10 27. Composition selon la revendication 26, caractérisée par le fait que l'agent oxydant est choisi parmi le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates ou ferricyanures de métaux alcalins, les persels, les enzymes d'oxydoréduction avec éventuellement leur donneur ou cofacteur respectif.

15 28. Composition selon la revendication 27, caractérisée par le fait que l'agent oxydant est le peroxyde d'hydrogène.

29. Composition selon la revendication 28, caractérisée par le fait qu'il s'agit d'une solution d'eau oxygénée dont le titre varie de 1 à 40 volumes.

20 30. Composition selon l'une quelconque des revendications 26 à 29, caractérisée par le fait qu'elle possède un pH supérieur à 7 et de préférence supérieur à 8.

25 31. Procédé de teinture directe des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines et plus particulièrement les cheveux, caractérisé par le fait qu'il consiste à appliquer sur les fibres une composition de teinture A telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 25.

30 32. Procédé de teinture directe éclaircissante des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines et plus particulièrement les cheveux, caractérisé par le fait qu'il consiste à appliquer sur les fibres une composition résultant du mélange extemporané d'une composition A1 comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un colorant direct, et d'une composition oxydante B1 comprenant un agent oxydant, la composition A1 et/ou la composition B1 comprenant au moins un polyuréthane associatif cationique tel que défini à l'une quelconque des revendications 1 à 12.

35

33. Procédé selon les revendications 31 ou 32, caractérisé par le fait qu'il consiste à appliquer sur les fibres kératiniques sèches ou humides, la composition prête à l'emploi A

ou celle réalisée extemporanément au moment de l'emploi à partir des compositions A1 et B1, à la laisser agir pendant un temps de pause variant de 1 à 60 minutes environ, et de préférence de 10 à 45 minutes, à rincer les fibres, puis éventuellement à les laver au shampoing, puis à les rincer à nouveau, et à les sécher.

5

34. Procédé de teinture directe éclaircissante des fibres kératiniques, en particulier pour fibres kératiniques humaines et plus particulièrement les cheveux, caractérisé par le fait qu'il consiste à appliquer sur les fibres kératiniques sèches ou humides, la composition prête à l'emploi réalisée extemporanément au moment de l'emploi à partir d'une composition A' comprenant au moins un colorant direct, mais sans polyuréthane associatif cationique défini aux revendications 1-12, une autre composition A'' comprenant au moins un polyuréthane associatif cationique défini selon les revendications 1 à 12, et une composition oxydante B, à la laisser agir pendant un temps de pause variant de 1 à 60 minutes environ, et de préférence de 10 à 45 minutes, à rincer les fibres, puis éventuellement à les laver au shampoing, puis à les rincer à nouveau, et à les sécher.

10

15

20

35. Procédé de teinture selon l'une quelconque des revendications 31-34, caractérisé par le fait que la composition A ou A1 et/ou la composition B1 comprennent au moins un polymère substantif cationique ou amphotère et au moins un tensioactif.

25

36. Dispositif à deux compartiments ou "Kit" pour la teinture directe des fibres kératiniques humaines et plus particulièrement les cheveux, caractérisé par le fait qu'un compartiment renferme une composition comprenant au moins un colorant direct, et un autre compartiment renferme une composition comprenant au moins un polyuréthane associatif cationique tel que défini à l'une quelconque des revendications 1 à 12.

30

37. Dispositifs à deux compartiments ou "Kits" pour la teinture directe éclaircissante des fibres kératiniques humaines et plus particulièrement les cheveux, caractérisé par le fait qu'un compartiment renferme une composition A1 comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un colorant direct, et un autre compartiment renferme une composition B1 comprenant un agent oxydant, au moins un polyuréthane associatif cationique étant présent dans la composition A1 ou dans la composition B1, ou dans chacune des compositions A1 et B1.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 01/03427

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 A61K7/13

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 A61K C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 876 463 A (BROWN KEITH C ET AL) 2 March 1999 (1999-03-02) column 13, line 7 - line 21 example 52	
A	US 5 807 957 A (KRAUSER SCOTT F ET AL) 15 September 1998 (1998-09-15) abstract	
A	US 5 478 562 A (DUBIEF CLAUDE ET AL) 26 December 1995 (1995-12-26) abstract; claim 1	



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

G document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 March 2002

Date of mailing of the international search report

04/04/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Stienon, F

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 01/03427

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5876463	A	02-03-1999	US 5735907 A	07-04-1998
			CA 2221943 A1	06-06-1998
			EP 0852943 A1	15-07-1998
			JP 10182376 A	07-07-1998
			CA 2176093 A1	08-12-1996
			EP 0747036 A2	11-12-1996
			JP 8333225 A	17-12-1996
			US 5951718 A	14-09-1999
US 5807957	A	15-09-1998	AU 5903698 A	17-07-1998
			EP 0946621 A1	06-10-1999
			JP 2001507386 T	05-06-2001
			WO 9828355 A1	02-07-1998
US 5478562	A	26-12-1995	FR 2687069 A1	13-08-1993
			AT 140616 T	15-08-1996
			CA 2088895 A1	08-08-1993
			DE 69303735 D1	29-08-1996
			DE 69303735 T2	28-11-1996
			DK 555155 T3	02-12-1996
			EP 0555155 A1	11-08-1993
			ES 2090897 T3	16-10-1996
			GR 3021296 T3	31-01-1997
			JP 5255040 A	05-10-1993

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/FR 01/03427

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 A61K7/13

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 A61K C08G

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 5 876 463 A (BROWN KEITH C ET AL) 2 mars 1999 (1999-03-02) colonne 13, ligne 7 - ligne 21 exemple 52	
A	US 5 807 957 A (KRAUSER SCOTT F ET AL) 15 septembre 1998 (1998-09-15) abrégé	
A	US 5 478 562 A (DUBIEF CLAUDE ET AL) 26 décembre 1995 (1995-12-26) abrégé; revendication 1	



Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *Z* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

26 mars 2002

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

04/04/2002

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040. Tx. 31 651 epo nl
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Stienon, P

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

D. internationale No
PCT/FR 01/03427

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5876463 A	02-03-1999	US 5735907 A CA 2221943 A1 EP 0852943 A1 JP 10182376 A CA 2176093 A1 EP 0747036 A2 JP 8333225 A US 5951718 A	07-04-1998 06-06-1998 15-07-1998 07-07-1998 08-12-1996 11-12-1996 17-12-1996 14-09-1999
US 5807957 A	15-09-1998	AU 5903698 A EP 0946621 A1 JP 2001507386 T WO 9828355 A1	17-07-1998 06-10-1999 05-06-2001 02-07-1998
US 5478562 A	26-12-1995	FR 2687069 A1 AT 140616 T CA 2088895 A1 DE 69303735 D1 DE 69303735 T2 DK 555155 T3 EP 0555155 A1 ES 2090897 T3 GR 3021296 T3 JP 5255040 A	13-08-1993 15-08-1996 08-08-1993 29-08-1996 28-11-1996 02-12-1996 11-08-1993 16-10-1996 31-01-1997 05-10-1993